

Université de Montréal

Étude de la formation et de l'évolution de nanostructures par méthodes Monte Carlo

par
Laurent Karim Béland

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en physique

Août, 2013

© Laurent Karim Béland, 2013.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

Étude de la formation et de l'évolution de nanostructures par méthodes Monte Carlo

présentée par:

Laurent Karim Béland

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Laurent J. Lewis,	président-rapporteur
Normand Mousseau,	directeur de recherche
Sjoerd Roorda,	membre du jury
David Rodney,	examineur externe
François Perron,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le:

RÉSUMÉ

Cette thèse, composée de quatre articles scientifiques, porte sur les méthodes numériques atomistiques et leur application à des systèmes semi-conducteurs nanostructurés.

Nous introduisons les méthodes accélérées conçues pour traiter les événements actifs, faisant un survol des développements du domaine. Suit notre premier article, qui traite en détail de la technique d'activation-relaxation cinétique (ART-cinétique), un algorithme Monte Carlo cinétique hors-réseau autodidacte basé sur la technique de l'activation-relaxation *nouveau* (ARTn), dont le développement ouvre la voie au traitement exact des interactions élastiques tout en permettant la simulation de matériaux sur des plages de temps pouvant atteindre la seconde. Ce développement algorithmique, combiné à des données expérimentales récentes, ouvre la voie au second article. On y explique le relâchement de chaleur par le silicium cristallin suite à son implantation ionique avec des ions de Si à 3 keV. Grâce à nos simulations par ART-cinétique et l'analyse de données obtenues par nanocalorimétrie, nous montrons que la relaxation est décrite par un nouveau modèle en deux temps: "réinitialiser et relaxer" ("Replenish-and-Relax"). Ce modèle, assez général, peut potentiellement expliquer la relaxation dans d'autres matériaux désordonnés. Par la suite, nous poussons l'analyse plus loin. Le troisième article offre une analyse poussée des mécanismes atomistiques responsables de la relaxation lors du recuit. Nous montrons que les interactions élastiques entre des défauts ponctuels et des petits complexes de défauts contrôlent la relaxation, en net contraste avec la littérature qui postule que des "poches amorphes" jouent ce rôle.

Nous étudions aussi certains sous-aspects de la croissance de boîtes quantiques de Ge sur Si (001). En effet, après une courte mise en contexte et une introduction méthodologique supplémentaire, le quatrième article décrit la structure de la couche de mouillage lors du dépôt de Ge sur Si (001) à l'aide d'une implémentation QM/MM du code BigDFT-ART. Nous caractérisons la structure de la reconstruction 2xN de la surface et abaissons le seuil de la température nécessaire pour la diffusion du Ge en sous-couche prédit théoriquement par plus de 100 K.

Mots clés Simulation, silicium, germanium, relaxation structurelle, défauts.

ABSTRACT

This thesis consists of four scientific articles concerning atomistic numerical methods and their use to simulate semi-conducting systems where nanometer-scale structures play a crucial role.

We introduce accelerated methods designed to study systems driven by activated events. Afterwards, our first article presents, in depth, the kinetic Activation-Relaxation Technique (kART), an off-lattice, self-learning kinetic Monte Carlo algorithm based on the Activation-Relaxation Technique *nouveau* (ARTn). This method permits the exact treatment of elastic effects in materials over time-scales reaching one second.

This algorithmic development, combined to recent empirical data, forms the basis of our second article. We explain the origin of heat release by self-implanted crystalline silicon in nanocalorimetry experiments after 3 keV ion bombardment, with the help of kART simulations. We show that the structural relaxation is described by a two-step "Replenish-and-Relax" model. This model is quite general and can potentially explain relaxation in other disordered materials. In the next chapter, i.e. the third article, we push the analysis further and give a complete atomistic description of the mechanisms responsible for structural relaxation during the anneal. We show that punctual defects and small defects complexes control the relaxation, in net contrast with the literature that identify "amorphous pockets" as the drivers of relaxation.

Finally, we study some aspects related to the growth of Ge quantum dots on Si (001). After short chapters explaining the scientific context of this work and methodological details, our fourth article concerns the wetting layer formed by Ge deposition on Si (001), using a QM/MM implementation of the bigDFT-ART code. We characterize the 2xN surface reconstruction atomistic structure and decrease the minimum temperature at which deep Ge intermixing is predicted by *ab initio* calculations by more than 100 K.

Keywords: Simulation, silicon, germanium, structural relaxation, defects.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES SIGLES	xix
NOTATION	xxi
REMERCIEMENTS	xxii
CHAPITRE 1: INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2: CARACTÉRISATION NUMÉRIQUE D'ÉVÉNEMENTS RARES	3
2.1 Survol des méthodes accélérées pour la simulation atomistique de maté- riaux	4
2.1.1 Dynamique moléculaire accélérée	4
2.1.2 Méthodes basées sur l'énergie potentielle	10
2.2 La technique d'activation-relaxation <i>nouveau</i> (ARTn)	20
2.2.1 La déformation initiale	21
2.2.2 Vecteur propre de plus basse valeur propre de la hessienne	22
2.2.3 L'activation	24
2.2.4 La relaxation perpendiculaire	25
2.2.5 Relaxation du point de selle au nouveau minimum	25
2.2.6 Performance et étalonnage	26
2.2.7 Remarques finales	26

CHAPITRE 3:	LA TECHNIQUE D'ACTIVATION-RELAXATION CINÉTIQUE (ART-CINÉTIQUE)	28
3.1	Auteurs	28
3.2	Résumé	28
3.3	Abstract	29
3.4	Introduction	29
3.5	Overview of Kinetic ART	31
3.6	Algorithmic and implementation details	33
3.6.1	ART nouveau	33
3.6.2	Topological classification and event generation	34
3.6.3	Adaptive generic event relaxation into specific events	36
3.6.4	Crucial aspects	37
3.7	Application of k-ART	41
3.7.1	Vacancies and interstitials in Si	42
3.7.2	Self-interstitial cluster diffusion in iron	47
3.7.3	Relaxation dynamics in amorphous silicon	52
3.8	Conclusion	55
3.9	Appendix: The Mean Rate Method	56
3.10	acknowledgments	57
CHAPITRE 4:	"RÉINITIALISER ET RELAXER": AU SUJET DU RECUIT LOGARITHMIQUE DANS LE SILICIUM CRISTALLIN	58
4.1	Auteurs	59
4.2	Résumé	59
4.3	Abstract	59
4.4	Article	60
4.5	acknowledgments	69
CHAPITRE 5:	CARACTÉRISATION DES MÉCANISMES DE RELAXATION POST-IMPLANTATION DANS LE C-SI	70

5.1	Résumé	70
5.2	Auteurs	71
5.3	Abstract	71
5.4	Introduction	71
5.5	Methodology	73
5.6	Results	76
5.6.1	Evolution of structural defects	77
5.6.2	Relaxation events	83
5.6.3	Rate-limiting processes	85
5.6.4	A continuum model for energy relaxation	86
5.7	Discussion	90
5.8	Conclusion	92
5.9	acknowledgments	92
CHAPITRE 6:	LES BOÎTES QUANTIQUES DE GE/SI	93
6.1	Reconstruction de la couche de mouillage	94
6.2	Interdiffusion à la surface	98
6.3	Remarques finales	100
CHAPITRE 7:	CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE	101
7.1	BigDFT	103
7.2	Remarques finales	107
CHAPITRE 8:	ÉTUDE DU GE SUR SI(001)	108
8.1	Auteurs	108
8.2	Résumé	108
8.3	Abstract	109
8.4	Introduction	109
8.5	Methodology	111
8.5.1	QM/MM in contrast to QM	112
8.5.2	Modeling the Ge/Si surface reconstruction	114

8.5.3	Energy landscape exploration	114
8.6	Characterization of the surface with a dimer vacancy line	115
8.6.1	The formation energy of the DVL	118
8.6.2	Displacements relative to the perfect surface	120
8.7	Ge/Si intermixing at the surface	123
8.8	Energetics of Ge mixing near the DVL	125
8.9	Conclusion	127
8.10	acknowledgments	129
CHAPITRE 9:	CONCLUSION	130
BIBLIOGRAPHIE		133

LISTE DES TABLEAUX

2.I	<p>Comparaison de diverses méthodes pour trouver les points de selle. GSM fait référence à une variants de la méthode de la ficelle (growing string method). CF signify conditions frontières: volume, isolé, surface ou en solution. DL est le hombra de degrés de liberté du système. $\langle f \rangle$ est le nombre moyen de calculs de force nécessaires pour converger au point de selle, alors sue $\langle f \rangle_s$ est le nombre moyen de calculs de force pour trouver un événement, en incluant les calculs lors des recherches infructueuses. E/S est le ratio du nombre d'essai sur le nombre d'événements trouvés avec succès. La plupart des données et le format du tableau sont tirées de [103].</p>	27
6.I	<p>Le coût énergétique pour substituer un atome de Ge dans divers sites de Si et le ratio d'occupation calculé à l'aide d'une distribution de Fermi-Dirac. On montre des résultats de DFT (LDA et PW91) ainsi qu'avec le potentiel de Tersoff. Les ratios d'occupation correspondent à des conditions expérimentales de 0.8 monocouches (MC) déposées et 1.6 MC déposées. Tableau reproduit à partir de [188].</p>	99
8.I	<p>DFT and Stillinger-Weber (SW) formation energy E_f of DVLs (eV per vacant dimer). We report formation energies using μ_{bulk}, the bulk chemical potential, and μ_{dimer}, the surface chemical potential, as explained in the text.</p>	120

LISTE DES FIGURES

2.1	Représentation schématique de la DM avec répliques parallèles. À l'étape A, on crée plusieurs répliques de la configuration. L'étape B consiste à décorréliser les répliques. On propage toutes les trajectoires à l'étape C. À l'étape D, une des réplique effectue une transition. On arrête toutes les autres et on continue pendant peu de temps la simulation de cette réplique pour s'assurer que les événements corrélés sont pris en compte. On retourne alors à l'étape A, la création de répliques à partir de ce nouvel état. Tiré de [148].	6
2.2	Représentation schématique de l'hyperdynamique. Un biais $\Delta V_b(x)$, nul aux frontières des états, en pointillé, est ajouté au potentiel $V(x)$ en trait plein. Tiré de [148].	8
2.3	Illustration de la bande élastique biaisée. Tiré de [172].	13
2.4	Illustration de la méthode du dimère. Tiré de [66].	18
3.1	(Color online) Local topology analysis procedure in k-ART. A truncated graph (b) is extracted from the complete lattice (a). This graph is analyzed through NAUTY (c), which returns a unique key and the associated topology (d).	38
3.2	(Color online) Generic events stored in a histogram used for an adaptive event relaxation procedure.	38
3.3	(Color online) The average computational time required to explore a new topology as a function of system size. We show results with 2744 atoms, 5832 atoms, 13 824, and 27 000 atoms with 1, 2, 4, and 8 vacancy and interstitial defects, respectively.	42
3.4	(Color online) The initial state of our 8000-atoms c-Si box containing eight vacancies and eight interstitials. We only show over-coordinated (small spheres) and under-coordinated atoms (large spheres).	43

3.5	(Color online) Simulation of eight IV pairs in an 800-atom box at 500 K. Top: The number of encountered topologies and the computation time as a function of the simulation time. Bottom: The evolution of the total energy, measured from the perfect crystal, and of the the squared total displacement as a function of the simulation time. The zero on the energy scale corresponds to a box with no defect. Arrows indicate important interstitial-vacancy annihilation states shown as snapshots in Figs. 3.6 and 3.7.	45
3.6	(Color online) A typical interstitial-vacancy recombination. Time are measured from the initial snapshot, taken at $0.2 \mu\text{s}$ and indicated by arrow B in Fig. 3.5. Over-coordinated atoms are shown as small spheres and under-coordinated atoms are shown as large spheres. The empty figure in (g) indicates that there are no more topological defects in the local environment.	46
3.7	(Color online) Oscillation of an interstitial-divacancy complex during an interstitial-vacancy recombination in the presence of nearby vacancies. Time is measured from the initial snapshot, taken at 50 ns and indicated by arrow A in Fig. 3.5. Over-coordinated atoms are shown as small spheres and under-coordinated atoms are shown as large spheres.	46

- 3.8 (Color online) Simulation of an iron di-interstitial cluster in a 1024-atom box at 300 K. Top: The number of encountered topologies and the computation time as a function of the simulation time. Bottom: The evolution of the total energy, measured from the ground state, and of the squared total displacement as a function of the simulation time. The system propagates mainly by the two-step Johnson process with an activation energy around 0.33 eV. The simulation was performed using a pre-built catalog constructed from an earlier simulation, initially containing information about 9074 topologies. The simulation stalls when many new topologies must be explored. The arrow marks the basin shown in detail in Fig. 3.9. In that basin, the activation energy is under 0.3 eV. Two more basins are encountered at 3.8 and 5.5 μ s. 49
- 3.9 (Color online) Detail of Fig. 3.8 (KMC steps 350–413, 0.99 μ s): After a series of two-step Johnson jumps, the system crosses into an excited state at KMC step 235. Then a number of states forming a basin are traversed. Shaded background indicates a basin (oscillatory) motion. After an exit event, the system resumes its basin trajectory, until another exit event leads it back to the ground state, from where it resumes its two-step motions. The energy trajectory passes through minima and saddle points alternately (minima marked by crosses). During the basin motion, the system clock is hardly moving. 50

- 3.10 (Color online) Trajectory of a tetra-interstitial cluster at 300 K in a 1024-atom cubic box over 290 KMC steps. Top: The simulation and the computation time as a function of KMC steps. Bottom: The evolution of the total energy, measured from the perfect crystal, and of the the squared total displacement as a function of KMC steps. The system makes several attempts to leave the ground state basin, but falls back until, at KMC step 234, it succeeds. It then moves through a sequence of excited states, before dropping back to a different ground state basin, with the whole cluster diffusing to the nearest neighbor site. Different background colors represent different basins (white: outside of basin). As the barriers (shown as impulses in the lower plot) are comparatively low, the clock advancement is rather small. Only if a barrier exceeding the basin threshold is picked, the KMC time step is noticeable. A significant share of the CPU time is spent exploring the sequence of excited states between steps 234 and 250. 51
- 3.11 (Color online) Simulation of a-Si in a 1000-atom box at 300 K. Top: The number of encountered topologies and the computation time as a function of the simulation time. Bottom: The evolution of the total energy and of the the squared total displacement as a function of the simulation time. The simulation was started with a catalog from an earlier simulation. The system flickers between two neighboring states until it finds a way to relax further. This leads to a sequence of configurations never seen before and the CPU time needed per step increases with the number of new topologies to explore. 53

4.1	Heat release as a function of temperature starting from (a) liquid nitrogen (LN) and (b) at room temperature. Solid lines: Experimental results ; the NC signals are divided by the number of implanted ions and scaled to 3 keV (see text). Dashed red lines: model derived from k-ART after 3-keV Si ion implantations. Dotted black curve: simulation based on the IV-pair model at LN temperature.	63
4.2	(a) Energy evolution for k-ART simulations. The lines correspond to independent simulations starting from three different implantation runs. (b) Red solid line: Average of the curves in panel (a). Green dashed curve: Solution of Eq. 4.1 at $T = 300$ K. Insets: typical configurations of defects in a 27000-atoms system after a 10 ns MD run (upper-right panel ; there are 184 point defects) and after a 0.1 s k-ART simulation (lower-left panel ; there are 94 point defects). Interstitials are colored in beige and vacancies in blue.	66
4.3	(a) Energy barrier of all executed k-ART events. Points above the black line correspond to the 10 % highest energy barriers in each time-frame. Inset: the potential energy asymmetry (final energy minus initial energy) of the executed events with an energy barrier lying in the top 10 % of the barriers plotted in Fig. 4.3 (a) for each time-frame. (b) Energy barrier of the k-ART events that release at least 0.5 eV of heat.	68
5.1	Illustration of point defects for typical configurations in a 27000-atoms system after different annealing times, for the same simulation, indicated in the sub-captions, along with the number of point defects in each illustration. Interstitials are colored in beige and vacancies in blue.	74

5.2	Time-evolution of potential energy for kART simulations. The lines correspond to independent simulations starting from three different implantation runs.	78
5.3	Red solid line: The potential energy of our simulations, averaged over the lines plotted in Fig. 5.2. Green dashed line: Solution of 5.1 at $T=300\text{K}$, with $h(E_b)n(E_b, t=0) = 53E_b^{-1.7}$	79
5.4	The time evolution of the total number of point defects (in red, left scale) and the average defect cluster size (in green, right scale) in two independent simulations. The relaxation undergoes a number of recombination, aggregation and reconfiguration regimes.	80
5.5	Top: the number of point defects, averaged over all simulations. The averaged potential energy is plotted as an indicator of the degree of structural relaxation. Bottom: The size of defect clusters and complexes, averaged over all simulations. The averaged potential energy is plotted as an indicator of the degree of structural relaxation.	82
5.6	Left: Heat release as a function of activation barrier height for each event releasing more than 0.5 eV, aggregated over all kART runs. The color indicates the type of relaxation event. Right: Heat release as a function of the change in the number of point defects for each event releasing more than 0.5 eV, aggregated over all kART runs. The coloring indicates the change in the number of clusters caused by the relaxation event.	84
5.7	Proportion of total simulated time accounted for by the events with barriers that lie in the top 10 % of the barriers executed in a small $\log(t)$ interval. The different points are from different simulations. The thick black line is an average.	86
5.8	The potential energy barrier of activated events during kART runs. The color of the points indicate the corresponding runs in Fig. 5.2.	87

- 5.9 Top: The density, per log(time), of events that release more than 0.5 eV of heat. The red crosses are the data as-is, the green x's are a rolling average over 10 points and the blue curve is the density of events implied by $h_0 n(t=0) = 53E_b^{-1.7}$, with $h_0 = 1.7$ eV, as computed from the bottom panel. Bottom: The average heat released by events that release more than 0.5 eV of heat. The red crosses are the data as-is, the green x's are a rolling average over 10 points. 89
- 6.1 Illustration des positions atomiques des atomes d'une surface de Si reconstruite 2x2. La numérotation correspond à chaque couche atomique. Figure tirée de [188] 95
- 6.2 Noyaux menant à la formation de boîtes quantiques de Ge sur Si(100). On voit (a et c) des images STM et (b et d) des représentations schématiques des noyaux menant (a et b) à des pyramides à base carrée et (c et d) à des prismes à base triangulaire Figure tirée de [10] 97
- 6.3 (a): Image STM d'un pyramide à base carrée d'une hauteur de cinq monocouches, (b) représentation schématique de cette pyramide, (c) agrandissement de l'image au sommet de la pyramide, (d) image STM d'un prisme à base triangulaire, (e) représentation schématique de ce prisme et (e) agrandissement de l'image à l'arête du prisme. Figure tirée de [10] 98
- 7.1 Un exemple du maillage lors d'un calcul bigDFT. Il est davantage fin près des atomes. Les régions au maillage Image tirée de [56]. . 106
- 8.1 An illustration of a relaxed Si surface with a Ge adatom (in blue) in a pedestal position. The surface is reconstructed in a so-called alternating fashion: one dimer row (on the left) is 2x1 reconstructed and the next (with the Ge adatom on top) is 2x2 reconstructed. . . 113

8.2	The horizontal displacements, compared to the perfect 2x1 lattice, when a DVL (missing dimer row near $x = 17.4 \text{ \AA}$). Atoms with positive displacements are shifted to the right and those with negative displacements are shifted to the left.	116
8.3	The vertical displacements, compared to the perfect 2x1 lattice, when a DVL (missing dimer row near $x = 17.4 \text{ \AA}$). Atoms with negative displacements are shifted to the bottom.	117
8.4	The horizontal displacements, compared to the perfect 2x1 lattice. The points on the left side of the panel are for the unstrained sample, the points in the center are for the sample with 4% biaxial strain, and the points to the right are the experimental values. The points in the center and the right of the panel are shifted for clarity. The experimental data is reported in Ref. [208].	122
8.5	The vertical displacements, compared to the perfect 2x1 lattice. The points on the left side of the panel are for the unstrained sample, the points in the center are for the sample with 4% biaxial strain, and the points to the right are the experimental values. The points in the center and the right of the panel are shifted for clarity. One experimental data point (corresponding to a -1.0 \AA vertical displacement) in the first layer (red line) is omitted, for clarity. Experimental data is reported in Ref. [208].	122
8.6	The difference between average first-neighbor distance of each atom and the equilibrium bond length.	124
8.7	The diffusion path from the third to the fourth layer. The first configuration corresponds to a dumbbell in the third layers, as explained in Ref. [188]. We show the potential energy at each minima (integers on the x-axis) and at the saddle points (half-integers on the x-axis). A spline interpolates the energy between minima and saddle points for clarity and estheticism. We show the atomic configurations as insets. Si atoms are in beige and the Ge atom in blue. . . .	126

- 8.8 The potential energy of various configuration with a $2\times N$ reconstructed Si surface, to which is added a Ge atom, as a function of the horizontal distance between the DVL and the Ge atom. In the second layer, the Ge atom is in an interstitial position. In the fourth layer, the Ge atom is in a substitutional position. The potential energy for the Ge in the fourth layer is shifted so that it is zero when placed under the DVL. 128

LISTE DES SIGLES

<i>a</i> -Si	Silicium amorphe
ART	Technique de l'activation-relaxation (Activation Relaxation Technique)
ART-cinétique	Technique de l'activation-relaxation cinétique
ARTn	Technique de l'activation-relaxation <i>nouveau</i>
bac-MRM	basin-autoconstructing Mean rate method
<i>c</i> -Si	Silicium cristallin
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
DM	Dynamique Moléculaire
DVL	Dimer Vacancy Line
FIRE	Fast Inertial Relaxation Engine
kART	kinetic Activation Relaxation Technique
kMC	Monte Carlo cinétique (kinetic Monte Carlo)
GSM	Growing String Method
K	Kelvin
keV	kiloélectron-volt
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
LN	Liquid Nitrogen
MC	Monte Carlo
NAUTY	No AUTomorphisms, Yes ?

MRM	Mean rate method
NC	Nanocalorimétrie
NEB	bande élastique biaisée (Nudged Elastic Band)
QM/MM	Mécanique quantique / classique (Quantum Mechanics / Molecular Mechanics)
RAM	Random Access Memory
RT	Room Temperature
SRIM	The Stopping and Range of Ions in Matter
STM	Microscopie à balayage par effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope)
SXRD	Surface x-ray diffraction
TET	Théorie de l'état de transition

NOTATION

E	Énergie potentielle
E_b	Énergie potentielle de la barrière d'activation
\mathbf{F}	Vecteur des forces
\mathbf{H}	Matrice hessienne
k	Taux de réaction ou constante de Boltzmann
h	Chaleur émise par une événement
M	Nombre de trajectoires
n	Densité d'événements
$\hat{\mathbf{N}}$	Vecteur normalisé allant d'une image du dimère à une autre
p	Distribution des probabilités
t	Temps
\mathbf{r}	Vecteur des déplacements
T	Température
$ v_A $	Norme des vitesses perpendiculaires à la frontière d'un bassin A
x	Position de la configuration
β	Inverse du produit de la température et de la constante de Boltzmann
$\Delta V_b(x)$	Biais au potentiel en fonction des positions
$\delta_A(x)$	Delta de Dirac non-nul à A
γ	Énergie de surface
μ	Potentiel chimique (ou exposant caractéristique)
λ	Valeur propre
v_i	Fréquence d'essai

REMERCIEMENTS

Je ne saurais garder sous silence le soutien indispensable d'un grand nombre de gens au succès de mes études doctorales. J'espère n'oublier personne.

D'abord, j'aimerais remercier Geneviève, ma conjointe (et, au moment de lire ces lignes, mon épouse !). J'ai toujours pu compter sur toi, tant pour ton soutien lors des moments difficiles que pour célébrer nos succès. Au moment où j'écris les derniers chapitres de cette thèse, nous commençons à rédiger un nouveau chapitre de notre vie commune. Plusieurs aventures nous attendent et j'ai hâte de les découvrir à tes côtés.

Merci à mon directeur de recherche, le professeur Normand Mousseau. Tes conseils, tant scientifiques que personnels, m'ont beaucoup aidé. Aussi, ton habileté à concilier carrière scientifique et affaires publiques est une véritable source d'inspiration pour moi. Ton exemple et nos échanges (parfois musclés) d'idées m'ont appris à avoir davantage confiance en mes moyens et à mieux préparer et structurer mes idées.

Un très gros merci à mes collègues. Jean-François Joly et Peter Brommer, le développement logiciel à vos côtés était très agréable et enrichissant, de même que nos discussions scientifiques. J'espère que vous saurez faire reconnaître vos grands talents à leur juste valeur. Je veux aussi souligner le travail de Fedwa El-Mellouhi. Ton implémentation d'ART-cinétique a servi de pierre angulaire de ma recherche et ta direction m'a aidé à m'orienter dans les premiers mois après ma sortie du bac. Merci aussi à Mickael Trochet, qui fait parti du groupe depuis un peu plus d'un an. Ton apport a permis d'améliorer notre méthode et les discussions avec toi sont toujours très intéressantes. Quant au côté biophysique du groupe, c'est toujours agréable de discuter avec vous, même si vos présentations scientifiques ont tendance à me perdre.

Je suis également redevable au groupe du CEA-Grenoble. J'ai passé trois très beaux mois dans votre laboratoire. Merci tout particulièrement à Pascal Pochet pour ta supervision et à Eduardo Machado-Charry, dont le développement logiciel et scientifique ont rendu ce projet possible. Merci à Paul et Christelle Boulanger, qui ont rendu ce séjour encore plus agréable.

Laurent J. Lewis et Danny Perez, vous m'avez donné le goût de me diriger vers la

recherche scientifique. Aussi Laurent, c'est par votre concours que j'ai choisi le passage direct au doctorat. Bien que les circonstances m'aient poussées vers le groupe de Normand, je suis content qu'un des projets de la thèse ait mené à collaborer avec vous. Merci aussi à Jean-Christophe Pothier, mon ancien collègue de bureau. Tes simulations ont rendu ce travail possible et nos discussions m'ont permis de passer des années très agréables.

Merci au groupe d'expérimentateurs du "bunker", sous la supervision du professeur François Schiettekatte. François, bien qu'inattendue, notre collaboration m'a fait découvrir un homme de science très dynamique et tenace. De même façon, merci à Yonathan Anahory. Ce sont tes expériences créatives et ton analyse fine qui nous ont mis sur la bonne voie.

Il faut aussi remercier l'équipe de Calcul Québec, dont François Guertin, Jonathan Ferland, Michel Béland, Richard Lefbvre, Jacques Richer et Nikolai Sergueev, sans qui le code ne serait peut-être pas opérationnel. Vous faites du travail fantastique.

Sur une note plus personnelle, je voudrais remercier ma famille. D'abord ma mère, qui m'a aidé tout au long de mon cheminement scolaire et encouragé dans la voie scientifique. Sans oublier toute l'aide dans les autres sphères de ma vie. Tu vis en ce moment des épreuves difficiles et j'espère que tu pourras les surmonter. Mon père aussi, un travailleur infatigable. Tes conseils et nos discussions ont été marquantes pour moi. Marianne et Élizabeth, votre aide et vos encouragements ont été une facette très positive de ma vie, et ce, depuis longtemps. Je salue aussi mon oncle Francis, dont les conseils m'ont poussé à m'inscrire à l'UdeM.

Merci à tout le groupe de physiciens qui ont fait de mon passage au département une expérience inoubliable. Nikolaos Tsakiris, avec qui les conversations de bureau sont toujours plaisantes. Les gens du bac: Olivier Boudreault, Julien Prément, Simon Blackburn, Simon Archambault, Marylin Latour, Maria Dekermenjian et Louis Renault-Desjardins. Sans oublier Simon Gélinas et Jissé Bélisle-Pipon, qui m'ont fait vivre des doux moments de délire. Delphine Bouilly, Alexi-Morin-Duschêne et Bouboule, vos esprits singulièrement brillants ont fait de mon passage à l'UdeM un moment particulièrement stimulant. Johnny Belletête, Kim Thibault et Alexandre Désilet-Benoît vous faites de

mes dîners un moment plutôt divertissant.

Il ne faudrait pas oublier le mouvement étudiant. Mon passage à la Physum et à la Faécum a été très enrichissant pour moi, sans compter que c'est par la fédération que j'ai rencontré Geneviève. Je salue donc Nicolas, Marc-André, Véronique, Anne-Catherine, Pascal, Maxime, Éloi et Xavier ; vous méritez tous beaucoup de succès. Il faut aussi remarquer l'engagement important des physiciens dans le mouvement étudiant, tout particulièrement ceux qui ont donné du temps au bureau exécutif: J-D, Philippe, Olivier, Yan et Mychel.

Ceci sans oublier mes amis Julien et Myriam Surprenant (et les enfants !), Julien Hubert et Manon, André Bessette et Anne-Catherine Bédard, qui sont de très bonne compagnie lorsque l'on veut décrocher de la physique (quoi que toujours prêts à me relancer sur des sujets non-moins lourds).

Enfin, prenons le temps de remercier Jacques Chapdelaine, qui m'a donné beaucoup de leçons qui me servent encore à ce jour, et mes athlètes qui comprennent que je doivent partager mon temps entre eux et la recherche (et Jelena Llalic, qui rend cela possible !).

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le contrôle fin de la structure des matériaux à l'échelle du nanomètre, sans contredit l'un des grands défis technologiques et scientifiques du siècle, dépend de notre compréhension des mécanismes atomistiques sous-jacents. Un large éventail de méthodes expérimentales et théoriques sont utilisées à cette fin. Les études par simulations numériques, de plus en plus communes, permettent de tester des hypothèses de façon systématique et flexible, tout en obtenant une description détaillée de l'état d'un système, souvent inaccessible par d'autres méthodes.

Idéalement, on voudrait pouvoir prédire l'ensemble des propriétés structurales et électroniques d'un matériau arbitraire, soumis à toutes sortes de perturbations extérieures, de même que leur évolution temporelle, et ce, pour n'importe quelle température. Ceci permettrait de concevoir des matériaux plus performants, avec des applications évidentes dans presque toutes les sphères d'activité. Pensons à des ciments plus robustes, légers et durables. Ou à des dispositifs photovoltaïques plus efficace, robustes et bon marché. Malheureusement, dans son état actuel, malgré les progrès immenses accomplis lors des dernières décennies, notamment suite à l'arrivée des machines de calcul électroniques et du développement de la mécanique quantique appliquée aux matériaux, la science est bien loin du compte.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse. À la base, nos travaux sont liés au problème du vieillissement des matériaux et à la façon dont ils réagissent lorsque soumis à des contraintes, à l'échelle atomistique. De façon à garder la complexité du problème sous contrôle, nous avons choisi de simuler l'évolution de systèmes modèles, en ce sens qu'ils présentent plusieurs caractéristiques de matériaux plus complexes, mais de façon épurée. Il s'agit du silicium cristallin post-implantation ionique et de la formation de boîtes quantiques de germanium sur silicium.

Dans le cas du silicium implanté, il s'agit d'un matériau endommagé de façon complexe et désordonnée, mais limité à une seule espèce atomique et composé en majorité

d'atomes bien ordonnés, que la science des matériaux explique bien. C'est un candidat de choix pour étudier le vieillissement des défauts et aussi pour comprendre comment les phases désordonnées (e.g. verres et amorphes) apparaissent. De plus, l'implantation ionique est la méthode la plus utilisée par l'industrie microélectronique pour introduire des dopants dans les semi-conducteurs, ce qui confère une portée technologique significative au projet de recherche.

La formation des boîtes quantiques de Ge sur Si est l'un des exemples les plus épurés d'auto-assemblage de nanostructures, avec des applications allant de l'informatique quantiques à la fabrication de nouveaux lasers. La compréhension de la cinétique des processus menant à cet assemblage est incomplète et limite les avancées technologiques qui pourraient en découler.

Cette thèse est donc consacrée au développement de méthodes numériques destinées à donner des solutions à ces problèmes, de même qu'à leur application pour l'étude de nano-structures. Plus spécifiquement, nous étudierons la relaxation du silicium cristallin suite à une implantation ionique à 3 keV et caractériserons la formation de la couche de mouillage suite au dépôt de Ge sur une surface de Si (001). Il s'agit, pour l'essentiel, de méthodes Monte Carlo basées sur la technique d'activation-relaxation *nouveau* (ARTn).

Dans un premier temps, nous présenterons au lecteur un survol des méthodes numériques atomistiques capables de simuler efficacement des événements activés. Dans un second temps, nous introduirons le premier des quatre articles scientifiques exposant les principales contribution scientifique de l'auteur. Il porte sur la technique d'activation-relaxation cinétique (ART-cinétique). Dans un troisième temps, deux articles au sujet du recuit du silicium post-implantation à l'aide d'ART-cinétique seront présenté. Dans un quatrième temps, nous présenterons deux courts chapitres mettant en contexte le dernier article, où sont analysées des données caractérisant la couche de mouillage suite au dépôt de Ge sur Si (001), générées notamment par une variante *ab initio* d'ARTn, combinée à l'algorithme de Metropolis.

CHAPITRE 2

CARACTÉRISATION NUMÉRIQUE D'ÉVÉNEMENTS RARES

La simulation numérique de matériaux donne accès à plusieurs informations qui seraient inaccessibles si on se limitait à l'utilisation de données expérimentales. Plus précisément, les simulations atomistiques nous indiquent la position (et autres quantités d'intérêt, telles l'énergie potentielle, l'énergie libre ou les forces inter-atomiques) précise de chaque atome dans un système soumis à des contraintes données, qu'on peut faire varier, ou faire évoluer, dans le temps. Il s'agit d'abord de déterminer un jeu d'interactions inter-atomiques, qui peuvent être dérivées empiriquement, semi-empiriquement ou par des calculs quantiques *ab-initio*. Par la suite, on fait évoluer un système d'intérêt sous la contrainte de ce jeu d'interaction, appliquant une méthode d'échantillonnage de l'espace des configurations qui décrit adéquatement les processus atomistique contrôlant la physique du matériau à l'étude.

Dans notre cas particulier, nous voulons étudier des processus se déroulant sur de longues échelles de temps comparées aux temps caractéristiques de vibration du matériau. Dans le cas d'une dynamique moléculaire (DM) traditionnelle [2, 158], le pas d'intégration temporel doit être de l'ordre d'une fraction du temps de vibration du matériau. Le temps choisi sera typiquement de l'ordre de la femtoseconde, alors que plusieurs des processus qui nous intéressent peuvent se dérouler sur plusieurs millisecondes, ou davantage. Il s'agirait donc de procéder au calcul de plusieurs milliers de milliards de pas d'intégration, nécessitant chacun un calcul des forces inter-atomiques. C'est, présentement, nettement hors de la portée de nos machines de calcul.

Heureusement, on peut traiter les processus menant d'un point à l'autre dans l'espace des configurations comme des transitions entre des bassins d'énergie libre correspondant à des minimas locaux reliés par des points de selle. À condition que le système soit en équilibre local (autrement dit, que les taux de transitions pour sortir d'un bassin soient indépendant du chemin pris pour y rentrer), et qu'il suive une cinétique classique, on pourra le décrire par la théorie de l'état de transition [60]. Il s'agit donc de bien ca-

racteriser le bassin dans le paysage d'énergie libre autour d'un minimum et de trouver les états de transition menant aux bassins voisins pour être en mesure d'expliquer ces processus physiques. C'est en ce sens que l'on parle de méthodes accélérées, puisque l'on fait évoluer le système par de simples transitions d'un bassin à un autre, plutôt que d'échantillonner toutes les vibrations du système dans l'attente d'une transition, événement d'autant plus rares que la hauteur du point de selle sera élevée. Autrement dit, plus la hauteur caractéristique des barrières d'énergie libre séparant les bassins sera élevée, plus l'accélération possible par une méthode inspirée par la théorie de l'état de transition sera grande.

Dans la section qui suit, nous décrirons brièvement un certain nombre de ces méthodes accélérées. Par la suite, nous décrirons en détail la méthode que nous avons adoptée et développée, la technique d'activation-relaxation *nouveau* (ARTn).

2.1 Survol des méthodes accélérées pour la simulation atomistique de matériaux

Un effort considérable a été investi pour développer des méthodes efficaces pour traiter les événements rares. On les classe généralement en deux catégories: les méthodes basées sur la dynamique moléculaire et les méthodes d'exploration directe de l'énergie potentielle.

2.1.1 Dynamique moléculaire accélérée

Les méthodes basées sur la dynamique moléculaire ont l'avantage de donner de l'information simultanément au sujet du paysage énergétique, de la cinétique et de la thermodynamique du système. Par contre, le chercheur doit généralement fournir à l'algorithme de simulation une description de ce qu'il considère être une transition, ce qui complique la tâche, surtout si on explore un système où les transitions sont contre-intuitives. On peut trouver de bons résumés de ces méthodes par Perez *et al.* [148] ou Voter *et al.* [199].

2.1.1.1 Dynamique moléculaire avec répliques parallèles

La DM par répliques parallèles [195] est probablement la façon la plus directe pour accélérer une DM. Cette méthode, développée par Voter, tire profit de l'absence de corrélation, à moyen terme, entre la chemin de diffusion entre deux bassins et la trajectoire passée du système. Ainsi, on peut considérer que le système va tenter plusieurs trajectoires indépendantes pour se rendre au point de selle. Au lieu de simuler ces trajectoires indépendantes les unes à la suite des autres, comme dans une DM traditionnelle, nous pouvons les simuler simultanément sur des processeurs travaillant en parallèle. Un schéma de la procédure est exposé à la figure 2.1.1.1.

Dans une DM traditionnelle, la distribution des probabilités du temps d'attente pour se rendre au point de selle est

$$p(t) = k_{tot} \exp(-k_{tot}t), \quad (2.1)$$

où t est le temps, k_{tot} est le taux de réaction pour trouver un chemin de sortie du bassin, en sommant sur tous ses points de selle. En lançant M trajectoires indépendantes simultanément, en supposant que chaque simulation avance dans le temps au même rythme, cette distribution devient, sur le premier processeur,

$$p_{super}(t_1) = M k_{tot} \exp(-M k_{tot} t_1). \quad (2.2)$$

Ainsi, à un moment donné, tant qu'aucune simulation indépendante n'ait franchi le point de selle, le temps total de simulation est la somme du temps de simulation sur tous les processeurs:

$$t_{somme} = M t_1. \quad (2.3)$$

Puisque $(1/M)p(t/M)dt = p(t)dt$, et combinant les équations 2.2 et 2.3, on sait que la distribution du temps d'attente total sera

$$p_{super}(t_{somme}) = k_{tot} \exp(-k_{tot}t_{somme}). \quad (2.4)$$

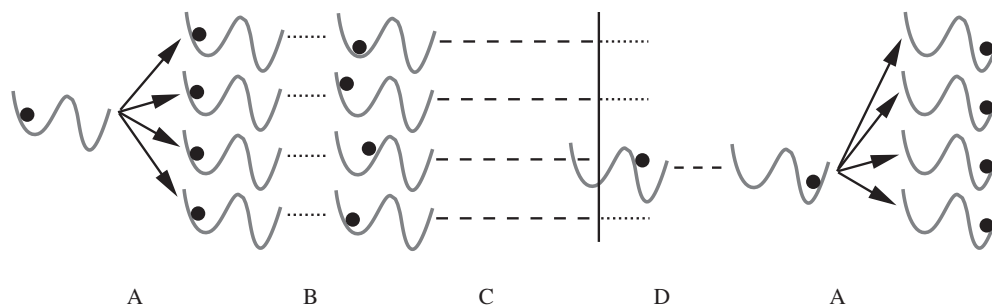


Figure 2.1 – Représentation schématique de la DM avec répliques parallèles. À l'étape A, on crée plusieurs répliques de la configuration. L'étape B consiste à décorrélérer les répliques. On propage toutes les trajectoires à l'étape C. À l'étape D, une des réplique effectue une transition. On arrête toutes les autres et on continue pendant peu de temps la simulation de cette réplique pour s'assurer que les événements corrélés sont pris en compte. On retourne alors à l'étape A, la création de répliques à partir de ce nouvel état. Tiré de [148].

Ainsi, sous ces conditions, simuler M trajectoires indépendantes est exactement équivalent à simuler une seule trajectoire indépendante pendant M fois plus longtemps. Il s'agit donc de choisir un critère pour déterminer quand une des trajectoires a quitté le bassin, d'arrêter toutes les trajectoires, d'avancer l'horloge proportionnellement au nombre de trajectoires simulées, et de relancer des trajectoires indépendantes en partant du nouveau bassin.

Cette méthode a deux problèmes principaux. Premièrement, un critère pour déterminer qu'une trajectoire a quitté un bassin peut être difficile à choisir et peut changer d'un bassin à l'autre. Deuxièmement, cette méthode est limitée par la mémoire (le temps de corrélation) du système. Typiquement, on est limité à lancer au plus une dizaine de trajectoires, limitant d'autant l'accélération.

2.1.1.2 Dynamique moléculaire avec potentiel biaisé

Une autre façon d'accélérer une DM consiste à biaiser le potentiel d'interaction interatomique dans le but de réduire la barrière que le système doit franchir pour sortir d'un bassin, puis de corriger le temps de sortie pour tenir compte de ce biais. L'approche, également développée par Voter, est schématisée à la figure 2.1.1.2. Plusieurs variations

de cette méthode ont été développées, e.g., l'hyperdynamique [196], la DM "bond-boost" [124] et une méthode hybride DM stochastique avec échange adiabatique [185, 186].

Plus formellement, il s'agit de rajouter à l'énergie potentielle $V(x)$ un biais non-négatif $\Delta V_b(x)$ nul aux frontières du bassin. Ainsi, le système n'a pas à franchir une barrière aussi grande, mais on peut montrer que ceci préserve le ratio, entre les diverses transitions menant hors du bassin, des taux de sortie [197]. Quant à la valeur de ce taux, on sait qu'en théorie de l'état de transition (TET), il s'agit d'une moyenne dans l'ensemble canonique du flux passant à la frontière du bassin, disons le bassin A:

$$k_{A \Rightarrow}^{TET} = \langle |v_A| \delta_A(x) \rangle_A, \quad (2.5)$$

où $|v_A|$ est la norme de la vitesse des atomes perpendiculaire à l'hypersurface séparant des bassins et $\delta_A(x)$ est un delta de Dirac non-nul seulement aux frontières du bassin. Si l'on biaise le potentiel par $\Delta V_b(x)$, on trouve [197], en moyennant plutôt sur le bassin biaisé:

$$k_{A \Rightarrow}^{TET} = \frac{\langle |v_A| \delta_A(x) e^{\beta \Delta V_b(x)} \rangle_{A_b}}{\langle e^{\beta \Delta V_b(x)} \rangle_{A_b}}. \quad (2.6)$$

Comme indiqué précédemment, la valeur du delta de Dirac est nulle si l'on se trouve ailleurs qu'à la frontière et la valeur du biais à la frontière est nul. Donc l'équation se réduit à:

$$k_{A \Rightarrow}^{TET} = \frac{\langle |v_A| \delta_A(x) \rangle_{A_b}}{\langle e^{\beta \Delta V_b(x)} \rangle_{A_b}}. \quad (2.7)$$

En généralisant ce résultat à plusieurs dimensions et sur plusieurs états de sortie, on voit, comme indiqué précédemment, que les ratios des taux de sortie sont préservés:

$$\frac{k_{A_b \Rightarrow B}^{TET}}{k_{A_b \Rightarrow C}^{TET}} = \frac{k_{A \Rightarrow B}^{TET}}{k_{A \Rightarrow C}^{TET}}, \quad (2.8)$$

et que chaque pas de temps de la DM doit être accéléré par un facteur $e^{\beta \Delta V_b(x(t))}$.

Dans les faits, il peut être assez difficile de trouver une bonne fonction pour biaiser le potentiel. La méthode du "bond-boost" [124], développée par Miron et Fichthorn, est

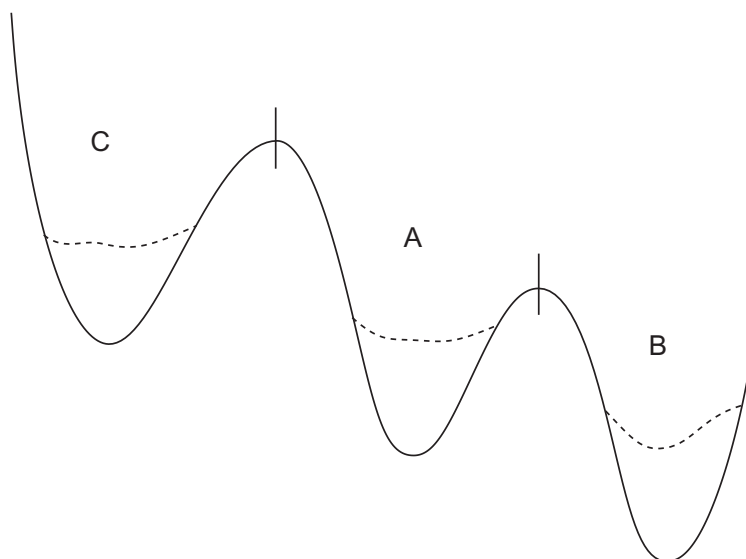


Figure 2.2 – Représentation schématique de l'hyperdynamique. Un biais $\Delta V_b(x)$, nul aux frontières des états, en pointillé, est ajouté au potentiel $V(x)$ en trait plein. Tiré de [148].

une solution à ce problème qui a connu un assez grand succès. Il s'agit de modifier les interactions inter-atomiques à deux corps de certains atomes pour les rendre davantage répulsives ou attractives, à conditions que l'énergie potentielle du système soit sous un seuil choisi pour que la condition de biais nul au point de selle soit préservée. Les atomes choisis et la force (et la nature répulsives ou attractives du biais) dépend du type de transition attendue. Il faut donc une certaine intuition de la part de l'utilisateur quant aux transitions possibles.

Une variante intéressante, développée par Perez et Voter [148], paramétrise le "bond-boost" en fonction des données accumulées par une DM, dont le potentiel sera modifié à la volée. Il s'agit donc d'une méthode autodidacte. Par contre, il semblerait que la méthode soit souvent assez conservatrice, passant un temps important à simuler le système sans accélération, dépendant de la complexité et de la ressemblance du paysage énergétique local d'un état à l'autre.

Enfin, nous abordons une méthode hybride déterministe et stochastique introduite par Tiwary et van de Walle [185, 186]. Cette méthode fait évoluer le système par dynamique moléculaire quand l'énergie potentielle est au-dessus d'un seuil, V_0 , et lance deux

simulations Monte Carlo quand l'énergie potentielle tombe sous ce seuil ; autrement dit, quand le système tombe dans un puits de potentiel. Appelons ces simulations *a* et *b*.

La simulation *a* accepte toutes les positions à l'intérieur du puits de potentiel, jusqu'à ce qu'à ce que le système soit thermalisé, i.e. qu'il ait oublié la trajectoire d'arrivée dans le puits, et la dernière position tirée proche de la limite du puits (donc avec un $V(x)$ près de V_0 servira de point de départ pour la prochaine DM. Le coût de cette simulation est assez léger.

La simulation *b* est plus lourde. Il s'agit de déterminer le temps de résidence dans le puits. Bien qu'il soit formellement possible de faire un simple MC Métropolis [122], une telle simulation serait presque aussi longue que de simuler une MD classique. Le potentiel sera donc biaisé de façon à davantage échantillonner les abords du puits. Récemment, ces mêmes auteurs ont introduit une façon novatrice de biaiser le potentiel, sous la forme d'un échange adiabatique entre le véritable potentiel $V(x)$ et un potentiel plat V_0 [185]. Par contre, les auteurs ne sont pas clairs quant au coût total de l'échantillonnage du bassin lors de cet échange adiabatique. Il n'est pas clair non plus que cette méthode réagisse bien lorsque le système est piégé par une poignée d'états reliés par des barrières importantes et étroites, dont le dépiégeage exige que l'on franchisse des barrières encore plus élevées.

2.1.1.3 Dynamique moléculaire assistée par température

Cette méthode, développée par Sorensen et Voter [177], découle de l'intuition que les événements activés se font plus fréquents à haute température, mais que les ratios des taux de sortie peuvent varier. Il faut donc corriger cet effet. Pour ce faire, on fait non seulement usage de la théorie de l'état de transition, mais aussi de l'approximation harmonique. Cette approximation supplémentaire n'est généralement pas nécessaire en DM. Cette méthode est donc moins robuste que les autres méthodes basées sur la DM. Néanmoins, cette approximation tient généralement bien la route dans des solides.

D'abord, on explore le bassin avec une DM à haute température. Lorsque l'on détecte une transition, on identifie le point de selle franchi, puis on retourne dans le bassin d'origine dans le but de trouver les autres transitions. Il faut alors transformer le temps

de sortie à haute température en temps à basse température. La dérivation de cette transformation dépend d'abord de la distribution du temps de passage, qu'on suppose être de premier ordre, tel que présenté à l'équation 2.1. Si l'on fait l'approximation harmonique, on établit que

$$k_i = v_i e^{-\beta E_{a,i}}, \quad (2.9)$$

où $E_{a,i}$ est l'énergie potentielle d'activation et v_i est un pré-facteur indépendant de la température. En substituant $x = kt$ dans l'équation 2.1, on voit que, pour un processus i , $k_{i,basse} t_{i,basse} = k_{i,haute} t_{i,haute}$, où "haute" et "basse" font référence à la température du système. En combinant avec l'équation 2.9, on obtient le temps d'attente à basse température:

$$t_{i,basse} = t_{i,haute} e^{E_{a,i}(\beta_{basse} - \beta_{haute})}. \quad (2.10)$$

Un lecteur attentif aura remarqué que l'on a escamoté les détails de l'identification des points de selle après qu'une transition soit observée. Puisque l'on cherche l'énergie potentielle, on doit utiliser une méthode à température nulle. Typiquement, on utilise la bande élastique biaisée ("nudged elastic band"), que l'on décrit dans la section suivante, bien que d'autres méthodes, telle ART (également décrite dans les sections subséquentes) peuvent être utilisées.

2.1.2 Méthodes basées sur l'énergie potentielle

Jusqu'à présent, nous avons présenté des méthodes basées sur l'énergie libre (excepté la dynamique assistée par température) et des simulations qui prennent implicitement en compte l'ensemble des facteurs influençant les taux de transitions, du moins dans le cas où s'applique la théorie de l'état de transition (i.e. dans le cas où les processus corrélés ont une influence négligeable sur les taux de transitions).

Il est aussi possible de travailler directement avec l'énergie potentielle. Autrement dit, il s'agit de caractériser le système à température nulle. Dans ce cas, on devra procéder à une correction pour prédire la cinétique (et la thermodynamique) à température

finie. Nous avons déjà introduit l'approximation harmonique à l'équation 2.9. Il s'agit de rajouter à l'énergie potentielle les contributions entropiques des modes de vibrations harmoniques du système. On obtient donc une idée approximative du paysage d'énergie libre. On peut aussi faire une approximation supplémentaire en supposant que les contribution de ces modes de vibrations seront identiques pour tous les événements. Le préfacteur de l'équation 2.9 sera donc une constante. Il existe d'autre façons de procéder à cette correction. On peut évaluer directement la fonction de partition en chaque point le long d'un chemin menant du minimum du puits de potentiel au point de selle, par intégration thermodynamique. Il s'agit cependant d'un sujet assez spécialisé. Pour l'instant, jetons plutôt un coup d'oeil aux principales méthodes développées pour explorer le paysage d'énergie potentielle associé à une transition.

On peut les séparer en deux principales catégories. D'abord les méthodes où les deux états métastables doivent être prédéterminés, puis les méthodes où l'un des états métastables est libre (i.e. inconnu avant de commencer l'exploration). Dans cette première catégorie, on trouve, entre autres, plusieurs variantes de la bande élastique biaisée ("nudged elastic band") [67, 172] et de la méthode de la ficelle [204]. Dans la seconde catégorie, on retrouve, notamment, la méthode du dimère [66], la technique d'activation-relaxation (ART) [14], la technique d'activation-relaxation *nouveau* (ARTn) [103, 105], la méthode des vecteurs propres [41], la méthode des sauts inter-minima [62] et la méthode de la cartographie globale des réactions [139].

2.1.2.1 Bande élastique biaisée

Cette technique est couramment utilisée par la communauté scientifique. Elle est relativement facile à implémenter et utiliser. On la retrouve maintenant au sein de plusieurs codes de calcul de structure électronique, ce qui explique sa relativement grande popularité. Plusieurs variantes et améliorations ont été apportées à cette méthode. Nous décrirons ici ses fondements.

Son objectif est de trouver le chemin d'énergie minimale qui relie deux états métastables, qui passera nécessairement par le point de selle. Ce chemin a comme particularité que chaque point qui le compose est un minimum d'énergie local dans toutes

les dimensions perpendiculaires au chemin. L'idée est de créer plusieurs répliques du système qui seront situées près de ce chemin, que l'on fera relaxer (par minimisation de l'énergie potentielle) jusqu'au chemin. Chaque réplique (donc, chaque configuration) sera reliée à la suivante par une force de rappel, afin que la minimisation se fasse plutôt perpendiculairement au trajet d'énergie minimale, et non vers les états métastables.

Une illustration de la méthode est présentée à la figure 2.1.2.1. On voit les configurations de la bande élastique (NEB, ou "nudged elastic band"), avant la minimisation complète, et le chemin de plus basse énergie (MEP, ou "minimum energy path"). Les cercles concentriques correspondent à une surface énergétique à deux dimensions, où l'on voit des états métastables initiaux et finaux. Dans l'encart, on voit les diverses composantes de la force \mathbf{F}_i^{NEB} qu'on utilisera pour minimiser la position de la configuration, i.e. la force de rappel $\mathbf{F}_i^{S||}$, exercée par la configuration $i+1$ et la force \mathbf{F}_i^\perp perpendiculaire à la tangente $\hat{\tau}_i$, un vecteur unitaire parallèle au déplacement entre les configurations i et $i+1$. On montre aussi la force non-projetée \mathbf{F}_i .

Donc,

$$\mathbf{F}_i^{NEB} = \mathbf{F}_i^\perp + \mathbf{F}_i^{S||}, \quad (2.11)$$

où

$$\mathbf{F}_i^\perp = \mathbf{F}_i - \mathbf{F}_i \cdot \hat{\tau}_i \quad (2.12)$$

et

$$\mathbf{F}_i^{S||} = k|\mathbf{r}|\hat{\tau}_i, \quad (2.13)$$

où k est la constante de rappel et $|\mathbf{r}|$ est la norme du déplacement entre les configurations i et $i+1$.

On lance donc, pour chaque configuration, un calcul de la racine (recherche du zéro) de \mathbf{F}_i^{NEB} . Pour ce faire, tout un arsenal de méthodes sont à notre disposition. Certaines, comme le gradient simple ou le gradient conjugué, convergent typiquement assez len-

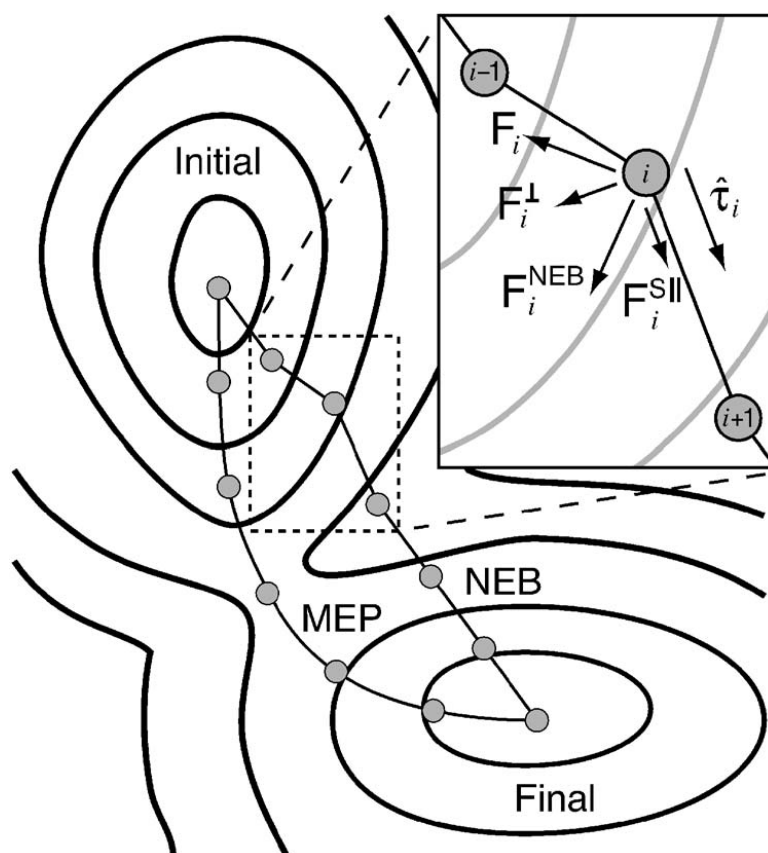


Figure 2.3 – Illustration de la bande élastique biaisée. Tiré de [172].

tement, alors que d'autres, basées sur des dynamiques moléculaires amorties ou sur la méthode de Newton-Raphson, convergent généralement plus rapidement. Le choix et l'optimisation de cette méthode détermine en grande partie la performance de la bande élastique. On doit aussi choisir un nombre approprié de répliques. Typiquement, huit à dix répliques seront suffisantes. Au total, en choisissant une méthode de minimisation performante, la convergence de la bande élastique au chemin de plus basse énergie peut prendre un peu moins de cent calculs de force [172], avec des systèmes assez simples (un heptamère Lennard-Jones). Bien entendu, le nombre d'évaluations de la force nécessaire pour converger dépendra de la distance entre la position des répliques avant et après minimisation.

Ainsi, si l'on a une bonne idée de la position des minima et du chemin qui caractérisent un événement rare, la bande élastique sera fort efficace. Cependant, ceci demande une bonne intuition et une assez vaste connaissance du système de la part de l'utilisateur. Sans ces conditions, l'algorithme peut converger plus lentement ou carrément échouer (et, dans certains cas, trouver des chemins non-optimaux). Aussi, l'échantillonnage des minimas est un problème qui doit être résolu préalablement à l'utilisation de la bande élastique.

2.1.2.2 Méthode de la ficelle

Cette méthode ressemble à la bande élastique biaisée. Dans le cas de la bande élastique, on s'assure que les images soient bien distribuées tout le long du chemin de plus faible énergie en les séparant à l'aide de ressorts. Dans le cas de la ficelle, cette distribution est assurée par une paramétrisation explicite du chemin, par exemple en s'assurant que chaque image soit à une arc-distance constante de la suivante (ou en modulant cette paramétrisation à l'aide de l'énergie potentielle de chaque image).

Entre chaque itération, on minimise l'énergie potentielle dans les hyperplans perpendiculaires aux segments de la ficelle correspondant chacun à une image, puis on reparamétrise la ficelle [204]. En principe, ceci induit moins de rigidité que d'imposer des ressorts, comme dans le cas de la bande élastique, permettant de faire de plus grands pas lors de la minimisation, accélérant d'autant la convergence. Aussi, on peut facilement

changer la densité d'images là où une bonne convergence le requiert.

Une variante intéressante de cette méthode consiste à traiter chaque moitié du chemin séparément (donc minimum A-point de selle et point de selle-minimum B séparément) et à augmenter le nombre d'images reparamétrisant chaque moitié progressivement, tout en effectuant la procédure de minimisation dans l'hyperplan perpendiculaire à la ficelle. On l'appelle la méthode de la ficelle croissante [149] ("growing string method"). Il semble que cette variante soit beaucoup plus efficace que la simple méthode de la ficelle. Cependant, les comparaisons d'efficacité avec la bande élastique sont ambiguës et semblent dépendre de l'implémentation exacte ainsi que du système à l'étude.

2.1.2.3 La technique d'activation-relaxation (ART)

Jusqu'ici, nous avons présenté des méthodes caractérisant les événements rares à l'aide de l'énergie potentielle nécessitant la connaissance préalable des configurations de départ et d'arrivée. Dans bien des cas, nous ne possédons pas cette connaissance. D'autres fois, nous voulons découvrir quel est l'ensemble des configurations voisines d'une configuration initiale, ainsi que caractériser l'état de transition les séparant.

Pour ce faire, nous devons disposer d'un algorithme capable de décrire le paysage énergétique à proximité d'un minimum local et qui pourra déformer une configuration sur un chemin près du chemin de plus basse énergie jusqu'à un point de selle. Pour résoudre ce type de problème de façon formelle, on doit calculer les courbures du paysage énergétique local de notre système et résoudre un problème où apparaît la matrice des secondes dérivées de l'énergie potentielle (la matrice hessienne). Dans un système de N atomes, on parle donc de calculer les $N \times N$ dérivées secondes, de diagonaliser cette matrice pour trouver la direction des courbures et de déplacer le système dans la direction de plus basse courbure (ou de courbure négative). En suivant ce processus de façon itérative, on convergera vers le point de selle. Par contre, c'est une opération très lourde, surtout si l'on sort du domaine des petites molécules.

C'est dans ce contexte que la technique d'activation-relaxation fut proposée, par Barkema et Mousseau, en 1996 [14]. Il s'agit du premier algorithme permettant de trouver des points de selle dans des systèmes complexes, à haute dimension. Les auteurs en ont

démontré la faisabilité en explorant le paysage énergétique du silicium amorphe et d'un verre métallique ($Ni_{80}P_{20}$).

L'idée était d'éviter complètement de calculer la matrice hessienne de l'énergie potentielle et plutôt de déformer le système de façon incrémentale, en minimisant constamment les forces dans l'hyperplan perpendiculaire au déplacement. De cette façon, on s'assure de rester sur un chemin d'assez basse énergie (car la minimisation des forces assure que l'énergie potentielle reste raisonnable) tout en s'éloignant du point de départ métastable. Aussi, étant donné que l'on sait que les forces sont nulles au point de selle, un algorithme de ce type a de grandes chances d'en trouver un.

Plus précisément, cette force modifiée aura la forme

$$\mathbf{G} = \mathbf{F} - (1 + \alpha)(\mathbf{F} \cdot \hat{\mathbf{r}})\hat{\mathbf{r}}, \quad (2.14)$$

où \mathbf{F} sont les premières dérivées de l'énergie potentielle, $\hat{\mathbf{r}}$ est un vecteur normalisé parallèle au déplacement par rapport au minimum et α est un paramètre de contrôle. On déplacera donc la configuration, initialement dans un minimum, dans une direction aléatoire, puis on minimisera en suivant la force modifiée de l'équation 2.14. Bien que diverses techniques de minimisation puissent être utilisées, les auteurs ont opté pour le gradient-conjugué, qui semble converger assez rapidement. Entre 100 et 500 calculs de forces sont suffisants pour trouver un point de selle (là où \mathbf{F} et \mathbf{G} seront nuls). On appelle cette étape l'activation.

Par la suite, on pousse légèrement la configuration dans la direction du déplacement et on minimise l'énergie potentielle. On aura donc trouvé un nouveau minimum. On appelle cette étape la relaxation.

Bien que cette méthode ait permis d'explorer efficacement des paysages énergétiques complexes avec un coût computationnel raisonnable, l'absence de calcul de courbure de l'énergie potentielle ne nous permet pas de garantir que l'on s'est bel et bien dirigé vers un point de selle, ni que l'on soit en mesure de décrire toutes les façons de sortir du bassin. C'est d'ailleurs pour pallier à ce problème qu'ART *nouveau* (voir section suivante) fut développé. Néanmoins, cette description approximative de la surface d'énergie po-

tentielle a donné des résultats intéressants et ouvert la voie aux autres méthodes décrivant les événements rares à température nulle décrites ici.

2.1.2.4 Méthode du dimère

Cette méthode explore le paysage énergétique à l'aide d'une paire de répliques du système [66]. On appelle cette paire "dimère". Ces deux configurations sont presque identiques, séparées d'une petite distance finie. La recherche du point de selle se fait en déplaçant le dimère dans une direction ascendante, en effectuant constamment une rotation du dimère dans le but de déterminer la courbure de la surface énergétique.

Nous montrons à la figure 2.1.2.4 un schéma du dimère et des forces qu'on applique. On y voit une paire d'images, séparée d'une distance ΔR d'un centre commun \mathbf{R} . Le vecteur normalisé $\hat{\mathbf{N}}$ donne la direction allant de l'image à \mathbf{R}_2 vers l'image \mathbf{R}_1 . On voit aussi les diverses forces \mathbf{F} s'appliquant sur chaque image ainsi que leurs projections perpendiculaires et parallèles à $\hat{\mathbf{N}}$. Ainsi,

$$\mathbf{R}_1 = \mathbf{R} + \Delta R \hat{\mathbf{N}} \text{ et } \mathbf{R}_2 = \mathbf{R} - \Delta R \hat{\mathbf{N}}. \quad (2.15)$$

L'algorithme calcule les forces ($\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2$) et énergies potentielles (E_1, E_2) aux deux images. L'énergie du dimère est $E = E_1 + E_2$. À partir de ces quantités, on peut trouver une courbure C (la dérivée des forces) et aussi l'énergie potentielle à la position \mathbf{R} (E_0) en utilisant la formule des différences finies :

$$C = \frac{(\mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1) \cdot \hat{\mathbf{N}}}{2\Delta R} = \frac{E - 2E_0}{(\Delta R)^2}. \quad (2.16)$$

On voit qu'en gardant E_0 et ΔR constants, minimiser E correspond à minimiser C , i.e. le mode de plus faible courbure. Il s'agit de procéder à une rotation du dimère pour trouver ce minimum. Une telle optimisation n'est pas triviale (et constitue le goulot d'étranglement numérique). Plusieurs considérations géométriques et numériques doivent être prises en compte. Il s'agit d'un sujet assez spécialisé que nous n'aborderons pas ici [69, 84, 170]. Néanmoins, plusieurs travaux intéressants ont traité ce problème.

Une fois que la courbure minimale est identifiée, on doit effectuer une translation du

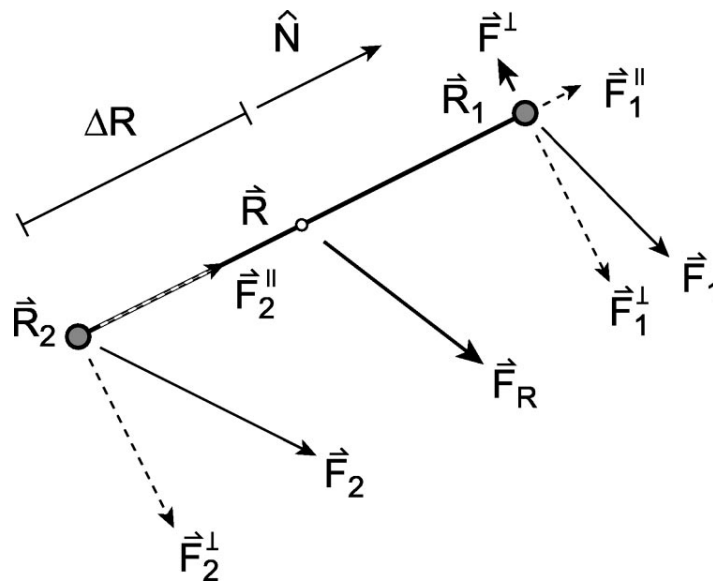


Figure 2.4 – Illustration de la méthode du dimère. Tiré de [66].

dimère dans la direction de plus basse courbure. Une suite de rotations/translations nous mènera itérativement au point de selle.

2.1.2.5 Méthode des vecteurs propres

La méthode des vecteurs propres [93, 131] ressemble beaucoup à celle du dimère. Par contre, on tente de déterminer la direction de plus basse courbure non pas à l'aide de deux images qu'on transforme par rotation, mais plutôt en calculant directement la plus faible valeur propre λ de l'hessienne \mathbf{H} de l'énergie potentielle par une approche variationnelle, basée sur le ratio de Ritz-Rayleigh:

$$\lambda(\mathbf{y}) = \frac{\mathbf{y}^t \mathbf{H} \mathbf{y}}{\mathbf{y}^2}, \quad (2.17)$$

où \mathbf{y} est le vecteur propre associé à cette valeur propre et \mathbf{y}^t est sa transposée. Dans la mesure où \mathbf{y} est un vecteur propre, appliquer \mathbf{H} n'est qu'une constante multiplicative, égale à λ , si ce vecteur propre correspond à la direction de plus basse courbure. On évalue numériquement λ en calculant la seconde dérivée dans la direction \mathbf{y} . On peut alors varier \mathbf{y} de façon à minimiser λ . Une façon particulièrement efficace de procé-

der est d'utiliser une méthode de type quasi-Newton, comme BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb, Shanno) à mémoire limitée [93, 99].

2.1.2.6 Méthode des sauts inter-minima

De façon analogue à la dynamique assistée par température (voir section précédente), la méthode des sauts inter-minima utilise à la fois des outils à température finie et à température nulle. L'objectif de la méthode [62] est avant tout d'explorer le paysage d'énergie potentielle efficacement dans le but de trouver un minimum global (ou, du moins, de bons minima locaux). Pour ce faire, on tente d'échapper à un bassin à l'aide d'une DM à énergie E_{cin} et, une fois arrivé dans un bassin voisin, de minimiser l'énergie potentielle et d'accepter ou non cette nouvelle configuration avec un critère basé sur la différence d'énergie entre les bassins E_{diff} .

Le contrôle de l'exploration se fait en variant à la fois E_{cin} et E_{diff} de façon à ce qu'environ la moitié des minimisations mènent à un bassin différent du bassin initial et qu'environ la moitié de ces nouvelles configurations soient acceptées. Aussi, dans le cas où l'exploration est piégée dans un "super-bassin" où on retourne continuellement à des états auparavant visités, E_{cin} sera augmentée, de façon à pouvoir accéder à d'autres sections de l'espace configurationnel.

Aussi, Goedecker [62] soutient que le succès d'une telle exploration (en contraste à, par exemple, un simple échantillonnage Metropolis) tient à la validité du principe de Bell-Evans-Polanyi, qui prédit que les états de transitions de plus faible barrière mènent, en général, à des bassins de plus faible énergie minimale. Étant donné que la méthode des sauts inter-minima est biaisée, par construction, en faveur des plus faibles barrières, elle devrait permettre d'explorer des configurations bien relaxées.

2.1.2.7 Cartographie globale des réactions

Les méthodes où l'on ne connaît qu'un minimum présentée jusqu'ici ne garantissent pas que l'on ait trouvé l'ensemble des transitions menant hors d'un bassin. Pour ce faire, on lancera des recherches à partir du minimum initial, utilisant des directions aléa-

toires (ou parfois les directions de plus faible courbure), procédant ainsi jusqu'à ce que l'on cesse de découvrir de nouvelles transitions. Une alternative intéressante qui permet d'identifier l'ensemble des transitions d'un bassin, est la méthode de l'hypersphère rééchelonnée [139].

La méthode consiste à identifier les anharmonicités du paysage énergétique à proximité du minimum, qui sont le signe que la convexité de la surface énergétique change de signe. Il s'agit d'abord de déterminer l'ensemble des directions propres et valeurs propres de la matrice hessienne de l'énergie potentielle au minimum, qui nous serviront à bâtir l'hypersphère. Ces directions propres seront rééchelonnées en s'assurant que chaque coordonnée (vecteur propre) ait une norme égale à la racine de sa valeur propre. Ainsi, l'utilisation de ces coordonnées nous assurent, dans le cas harmonique, qu'une telle sphère à haute dimension sera iso-énergétique. On cherche les minimas énergétiques de cette hypersphère. En variant son rayon, on peut déterminer le chemin de plus faible énergie pour chaque transition.

Par contre, ce type de méthode, qui exige de cartographier l'ensemble d'une hypersphère dont la dimension va comme trois fois le nombre d'atomes, nous limite à l'étude de petits systèmes, ou du moins de systèmes dont on peut réduire la dimension efficace grâce à des approximations.

2.2 La technique d'activation-relaxation *nouveau* (ARTn)

Cette méthode est conceptuellement similaire à la méthode d'activation-relaxation (ART), présentée ci-haut, mais avec un traitement davantage rigoureux de la courbure du paysage énergétique. Elle fut développée initialement par Rachid Malek et Normand Mousseau [105], à la fin du siècle dernier. Plus spécifiquement, elle utilise l'algorithme de Lanczos pour trouver la direction propre de plus petite valeur propre de l'hessienne de l'énergie potentielle (voir, e.g., [94]) On dirigera la configuration dans cette direction pour atteindre la point de selle.

Plusieurs améliorations ont été apportées à cet algorithme depuis. Nous décrirons ici l'algorithme, dans sa forme actuelle, de façon assez détaillée. Cette version de l'algo-

rithme tire profit de progrès documentés dans la littérature scientifique (e.g. [29, 103, 109]), ainsi que d'importants efforts d'optimisation.

L'algorithme comporte cinq étapes principales: une déformation initiale, le calcul de la courbure du paysage énergétique, le déplacement (activation) dans la direction de cette courbure, la relaxation dans l'hyperplan perpendiculaire à cette direction, et la minimisation du point de selle au nouveau minimum.

2.2.1 La déformation initiale

La première étape consiste à déformer la configuration de départ, un état métastable, dans une direction aléatoire. On continuera de pousser les atomes dans cette direction aléatoire jusqu'à ce qu'une des courbures du paysage énergétique local devienne négative. On procède à cette vérification grâce à l'algorithme de Lanczos, que nous décrirons un peu plus loin. Aussi, on doit s'assurer que les atomes ne rentrent pas en collision lors de cette étape. Pour ce faire, nous effectuons quelques pas de minimisation dans l'hyperplan perpendiculaire au déplacement. Présentement, nous effectuons ces pas à l'aide de la méthode du gradient simple à pas adaptatif.

Ainsi, un grand nombre de ces recherches aléatoires permettra d'échantillonner l'ensemble des barrières menant hors d'un bassin ou, du moins, l'ensemble des barrières avec une hauteur raisonnable. En effet, on peut imaginer qu'un nombre presque infini de déformations peuvent mener à des transitions, si l'on permet au système de franchir des barrières arbitrairement élevées. Cependant, étant donné que la contribution des transitions au processus cinétiques diminue exponentiellement avec la hauteur de la barrière, elles ne sont pas importantes d'un point de vue physique. D'ailleurs, une étude détaillée des mécanismes générés à l'aide d'ARTn dans des agrégats Lennard-Jones [105] montre que l'algorithme n'omet pas de classes d'événements. Des comparaisons entre les cinétiques générées par DM et par un algorithme Monte Carlo basé sur ARTn (que nous présenterons au chapitre suivant) semble également indiquer qu'un tel échantillonnage dresse un portrait réaliste du paysage énergétique.

De plus, on s'assure au départ que le système est bel et bien dans un minimum. Pour ce faire, on utilise l'algorithme FIRE (Fast Inertial Relaxation Engine) [20], une DM

amortie et réorientée très efficace, capable de rivaliser avec les meilleurs algorithmes de minimisation quasi-Newtoniens. Dans plusieurs cas, on lancera aussi un calcul pour s'assurer que la courbure du paysage énergétique est positive, et que nous ne sommes pas piégés dans un coude (i.e. un point d'inflexion).

Enfin, il est utile de déterminer une valeur seuil que la valeur propre de la matrice hessienne ne doit pas dépasser pour cesser la déformation initiale. En effet, choisir la valeur zéro (autrement dit, arrêter dès que la courbure est strictement négative) rend l'algorithme sensible aux fluctuations numériques ou aux instabilités du potentiel. D'un autre côté, choisir une valeur trop faible nous obligera à exagérément déformer le système, biaisant la recherche d'événements vers de hautes barrières. Dans notre cas, nous choisissons des valeurs entre $-0,2 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ et $-1,5 \text{ eV}/\text{\AA}^2$.

2.2.2 Vecteur propre de plus basse valeur propre de la hessienne

Pour calculer la courbure, nous utilisons la méthode de Lanczos, utilisant une implémentation décrite par Marinica *et al.* [109]. Nous en décrivons ici les grandes lignes.

Considérons la matrice hessienne $\mathbf{H}(\mathbf{q})$ de notre système dans une configuration \mathbf{q} :

$$H_{i,j}(\mathbf{q}) = \frac{\partial^2 E(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j}, \quad (2.18)$$

où E est l'énergie potentielle. Imaginons maintenant un vecteur aléatoire normalisé \mathbf{u}_0 . En appliquant \mathbf{H} sur \mathbf{u}_0 , on obtient un résultat dont une composante est dans la direction \mathbf{u}_0 et une autre dans une direction perpendiculaire, disons \mathbf{u}_1 :

$$\mathbf{H}\mathbf{u}_0 = a_0\mathbf{u}_0 + b_1\mathbf{u}_1. \quad (2.19)$$

On peut faire de même avec \mathbf{u}_1 :

$$\mathbf{H}\mathbf{u}_1 = a_1\mathbf{u}_1 + b'_1\mathbf{u}_0 + b_2\mathbf{u}_2, \quad (2.20)$$

où \mathbf{u}_2 est perpendiculaire aux deux autres vecteurs.

Aussi, étant donné que \mathbf{H} est symétrique,

$$\mathbf{u}_1 \cdot (\mathbf{H}\mathbf{u}_0) = \mathbf{u}_0 \cdot (\mathbf{H}\mathbf{u}_1), \quad (2.21)$$

ce qui implique que $b_1 = b'_1$. On peut alors bâtir une base complète de façon récursive:

$$\mathbf{H}\mathbf{u}_k = a_k \mathbf{u}_k + b_k \mathbf{u}_{k-1} + b_{k+1} \mathbf{u}_{k+1}, \quad (2.22)$$

pour $0 < k < l - 1$. Pour $k = l - 1$, on a:

$$\mathbf{H}\mathbf{u}_{l-1} = a_{l-1} \mathbf{u}_{l-1} + b_{l-1} \mathbf{u}_{l-2}. \quad (2.23)$$

Ainsi, dans cette base, la matrice hessienne sera tri-diagonale:

$$\mathbf{T}_l = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & \cdots & 0 \\ b_1 & a_2 & b_2 & \cdots & 0 \\ 0 & b_2 & a_2 & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & b_{l-2} & a_{l-2} & b_{l-1} \\ 0 & \cdots & 0 & b_{l-1} & a_{l-1} \end{bmatrix}. \quad (2.24)$$

On peut démontrer que la plus petite valeur propre de \mathbf{H} , $\lambda_1(\mathbf{H})$, est la limite de la série $\lambda_1(\mathbf{T}_l)$ quand l tend vers $3N$. Le vecteur propre correspondant peut être évalué par la même série. C'est la base de l'algorithme de Lanczos. On doit donc évaluer les coefficients de la matrice de l'équation 2.24 et la diagonaliser. Les routines d'algèbre linéaire peuvent rapidement effectuer la diagonalisation pour une telle matrice symétrique tri-diagonale. Pour les coefficients, il faut calculer des vecteurs $\mathbf{H}(\mathbf{q})\mathbf{u}$, soit l'application de la seconde dérivée dans cette direction, ce qui se fait par différences finies. Dans notre cas, nous utilisons une dérivée à deux points.

Aussi, en utilisant un vecteur propre trouvé précédemment par l'algorithme de Lanczos comme vecteur de départ pour une itération subséquente, notre expérience montre que l'on converge vers une solution en utilisant des matrices de rang assez petit ($8 <$

$l < 20$). Nous avons également remarqué que d'un pas d'activation à un autre (voir la section suivante pour plus de détails), la direction propre change généralement peu. On peut donc tirer usage du caractère itératif de la méthode pour accélérer la convergence et utiliser un critère basé sur la collinéarité des vecteurs propres générés par chaque itération Lanczos pour déterminer s'il est nécessaire ou non de calculer une itération supplémentaire.

2.2.3 L'activation

Une fois le vecteur propre associé à la valeur propre négative de l'hessienne calculée, on déplace la configuration dans cette direction. C'est ce que l'on appelle l'activation. Par le passé, on déplaçait le système sur une distance déterminé par un paramètre fixe, modulé par le nombre de pas d'activation effectués lors de la recherche du point de selle. Cette méthode converge assez lentement (quelques milliers de calculs de forces pour joindre le point de selle).

Pour pallier ce problème, nous avons rajouté une étape de minimisation directe lorsque la configuration était dans le voisinage du point de selle. Dans ce cas, nous utilisons la méthode DIIS (Direction Inversion in the Iterative Subspace) [156], une méthode lagrangienne itérative qui détermine la combinaison linéaire des configurations passées qui minimise la norme des forces. Bien qu'assez performante, cette méthode ne peut garantir que la configuration résultante sera bel et bien un point de selle, ni, si c'est le cas, que ce point de selle est celui vers lequel on se dirigeait initialement.

Une telle approche, par minimisation directe, n'est pas nécessaire. En effet, une analyse mathématique, basée sur une généralisation de l'algorithme de minimisation de Newton-Raphson, a montré que la connaissance de la direction propre de courbure négative, de sa valeur propre et de la force permet de converger quadratiquement vers le point de selle.

En effet, pour trouver les racines (i.e. les zéros) d'une fonction $f(x)$, la méthode de Newton-Raphon nous invite à déplacer une configuration, initialement à x_n vers

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}, \quad (2.25)$$

où $f'(x_n)$ est la valeur de la dérivée de $f(x)|_{x_n}$. On peut généraliser ce résultat à plusieurs dimensions, où la norme de la force joue le rôle de $f(x)$ et la valeur propre associée à la courbure négative joue le rôle de $f'(x)$. Aussi, nous limitons la taille du déplacement au cas où la norme de la force soit très grande ou que la valeur propre ait une petite norme, ce qui pourrait induire des instabilités. Ainsi, nous pouvons converger rapidement vers les points de selle.

2.2.4 La relaxation perpendiculaire

Le déplacement lors de l'activation permet de minimiser les forces dans la direction de courbure négative. Cependant, elles peuvent rester non-nulles dans les autres directions. Il est donc nécessaire de procéder à une relaxation dans l'hyperplan perpendiculaire à cette direction propre après chaque déplacement (activation). Par le passé, on utilisait un gradient simple, qui convergait assez lentement. Nous utilisons maintenant une variante de FIRE (a Fast Inertial Relaxation Engine) [20], que nous décrivons brièvement à la section 2.2.1. Il suffit de soustraire, à chaque calcul de force qu'effectue l'algorithme, les forces parallèles au vecteur propre. De 20 à 40 pas de relaxation sont appropriés par activation.

2.2.5 Relaxation du point de selle au nouveau minimum

Une fois que l'on a trouvé le point de selle, on peut pousser la configuration légèrement dans la direction du déplacement du minimum initial au point de selle. En minimisant les forces, on trouve le second minimum. Pour ce faire, il existe un grand éventail de techniques disponibles. Dans le cas des matériaux dont cette thèse fait l'étude, même les méthodes naïves fonctionnent assez bien. Ce serait différent dans des systèmes biologiques, par exemple. Néanmoins, nous opté pour une méthode efficace (FIRE [20], que nous décrivons brièvement à la section 2.2.1), question d'optimiser notre utilisation des ressources informatiques.

2.2.6 Performance et étalonnage

Nous présentons au tableau 2.I une mise à jour d'un étalonnage, effectué il y a deux ans, d'ARTn [103] auquel j'ai collaboré, tant du point de vue de l'optimisation que de l'étalonnage comme tel. On voit que notre plus récente implémentation d'ARTn est compétitive avec les versions utilisant DIIS et aussi avec plusieurs autres méthodes dont l'étalonnage est disponible dans la littérature. En incluant les calculs perdus lorsque la recherche d'un point de selle échoue, notre méthode requiert moins de 600 calculs de forces, et ce dans un système de grande complexité (le silicium amorphe).

2.2.7 Remarques finales

Nous avons donc présenté la méthode ARTn, l'un des outils principaux qui ont permis d'effectuer les travaux scientifiques présentés dans cette thèse. D'abord, la performance et la robustesse d'ARTn rendent possible l'utilisation d'ART-cinétique (que nous présenterons au prochain chapitre) dans des matériaux complexes, avec un coût computationnel raisonnable, si l'on utilise un potentiel empirique. Aussi, son utilisation a permis d'effectuer des raffinements et d'apporter des corrections à des calculs *ab initio* effectué par d'autres groupes de recherche, à l'aide d'autres méthodes présentées à la section précédente, pour décrire les structures à la surface de semi-conducteurs.

ARTn, de par sa nature à extrémité libre, i.e. qu'un seul des minima de la recherche est fixe, est un bon choix pour un chercheur qui veut se familiariser avec la structure et le paysage énergétique d'un système. La nature aléatoire de la déformation initiale, par contre, nous oblige à procéder à un grand nombre de recherches pour s'assurer que notre description des transitions qui mènent hors d'un puits de potentiel est exhaustive. Enfin, rappelons que c'est une méthode qui caractérise l'énergie potentielle à température nulle. Pour faire une prédiction à température finie, il faut passer du chemin de plus basse énergie potentielle au chemin de plus basse énergie libre. Un utilisateur doit s'assurer que la méthode utilisée pour passer de l'un à l'autre est appropriée pour le système à l'étude.

Algo.	ARTn (DIIS)				ARTn (Olsen)				Méthode du dimère	Dimère amélioré		GSM	ARTn
Ref.	[103]				[140]					[69]	[84]	[64]	ce travail
System	<i>a-Si</i>	V_{Si}	C_{20}	SiC	Pt(111)	Pt(111)	Pt(111)	Pt(111)		C_6H_{10}	PHBH/H ₂ O	VO _x /SiO ₂	<i>a-Si</i>
CF	Vol.	Vol.	Isol.	Surf.	Surf.	Surf.	Surf.	Surf.		Isol.	Sol.	Isol.	Vol.
Pot.	SW	DFT	DFT	DFT	Morse	Morse	Morse	Morse		DFT	QM/MM	DFT	SW
Méthode		PBE	LDA	PBE						B3LYP	AM1	B3LYP	
DL	3000	645	60	222	3	525	3	525		48	144	90 ¹	3000
$\langle f \rangle$	235	210	322	262	145	372	204	335		384 ²	425 ³	330	319
$\langle f \rangle_s$	670	302	718	728	145	2163	204	2148		-	-	-	593
E/S	2.72	79/78	434/201	134/75	-	-	-	-		-	-	-	1.79

Tableau 2.I – Comparaison de diverses méthodes pour trouver les points de selle. GSM fait référence à une variante de la méthode de la ficelle (growing string method). CF signifie conditions frontières: volume, isolé, surface ou en solution. DL est le nombre de degrés de liberté du système. $\langle f \rangle$ est le nombre moyen de calculs de force nécessaires pour converger au point de selle, alors que $\langle f \rangle_s$ est le nombre moyen de calculs de force pour trouver un événement, en incluant les calculs lors des recherches infructueuses. E/S est le ratio du nombre d'essai sur le nombre d'événements trouvés avec succès. La plupart des données et le format du tableau sont tirées de [103].

CHAPITRE 3

LA TECHNIQUE D'ACTIVATION-RELAXATION CINÉTIQUE (ART-CINÉTIQUE)

Dans ce chapitre, nous présentons un algorithme de simulation basé sur la Technique d'Activation-Relaxation (ART), décrite au chapitre précédent, qui permet de prédire la cinétique d'un matériau à une échelle atomistique sur des périodes de temps comparables aux expériences. Il s'agit d'un article publié dans la revue *Physical Review E* [18].

Nous discutons de plusieurs détails de la méthode et de son implémentation, ainsi que des résultats obtenus en appliquant la méthode sur trois systèmes différents. Cet article va donc au-delà d'une simple démonstration de faisabilité, mettant de l'avant la robustesse du code, la polyvalence de l'algorithme et apportant quelques résultats physiques intéressants.

Ma participation à l'article est majeure. J'ai développé la section en lien avec l'optimisation pour traiter les systèmes à grande échelle, ainsi que participé au développement de l'ensemble du code, dont sa parallélisation. J'ai aussi effectué et analysé les simulations du silicium cristallin.

3.1 Auteurs

Laurent Karim Béland, Peter Brommer, Fedwa El-Mellouhi, Jean-François Joly et Normand Mousseau.

3.2 Résumé

Nous présentons une description détaillée de la technique d'activation-relaxation cinétique (ART-cinétique), un algorithme Monte-Carlo autodidacte hors-réseau qui recherche des événements à la volée. En combinant une classification de l'environnement local topologique à la génération d'événements par ART nouveau, une méthode efficace et sans biais de recherche d'états de transition, ART-cinétique peut être appliqué à

des matériaux complexes avec des atomes dans des positions hors-réseau ou bien avec d'importantes déformations élastiques qui ne peuvent être traités correctement avec une approche par Monte Carlo cinétique traditionnelle. En plus de présenter divers éléments de l'algorithme, nous démontrons sa polyvalence en l'utilisant pour simuler trois systèmes présentant un grand défi: l'annihilation de défauts dans le c-Si (silicium cristallin), la diffusion d'interstitiel dans le Fe et la relaxation structurelle dans le a-Si (silicium amorphe).

3.3 Abstract

We present a detailed description of the kinetic Activation-Relaxation Technique (k-ART), an off-lattice, self-learning kinetic Monte Carlo algorithm with on-the-fly event search. Combining a topological classification for local environments and event generation with ART nouveau, an efficient unbiased sampling method for finding transition states, k-ART can be applied to complex materials with atoms in off-lattice positions or with elastic deformations that cannot be handled with standard KMC approaches. In addition to presenting the various elements of the algorithm, we demonstrate the general character of k-ART by applying the algorithm to three challenging systems: self-defect annihilation in c-Si (crystalline silicon), self-interstitial diffusion in Fe and structural relaxation in a-Si (amorphous silicon).

3.4 Introduction

Solid-phase diffusion in materials science and condensed matter is dominated by rare atomic diffusion events associated with high-energy barriers as measured with respect to temperature. These stochastic processes take place on an extended time scale that makes them very difficult to reproduce using linear simulation schemes such as molecular dynamics. Low rates, however, allow us to consider this series of processes as independent Markov chains. In this case, it is possible to apply the kinetic Monte Carlo (KMC) algorithm proposed by Bortz *et al.* [25, 51, 198, 199]. Based on transition state theory, KMC uses a catalog of pre-specified diffusion mechanisms to compute at every stage the exit

rate from a local minimum. The clock is then advanced using Poisson's law, a move is selected with the appropriate rate, and a dynamical trajectory is constructed. While time steps in KMC are dominated by the lowest energy barriers, it is possible, under the right conditions, to simulate on experimental time scales.

Since it was proposed, KMC has been used extensively in materials science, condensed matter, and many other fields. Its well-known limitations have nevertheless prevented the method from being applied widely to complex systems. In particular, since KMC depends on a predefined event catalog, systems under study have to be discretized and atomic motion limited to fixed lattice positions [199]. In this way, it is possible to evaluate from the onset all possible moves that will be included in the catalog. For relatively simple kinetics, such as metal-on-metal growth, these limits are not major hurdles. They become a problem when trying to take full account of the lattice associated with long-range elastic effects and, more importantly, off-lattice and disordered conformations.

Over the years, a number of algorithms have been proposed to lift, at least partially, these limitations. Most can be classified in one of two categories: the addition of a continuum approximation for computing the effects of long-range strain deformations on the energy barriers and on-the-fly evaluation of energy barriers. The first class of methods adds long-range contributions, computed from a number of extrapolation schemes, to the energy barriers extracted from the predefined catalog of events [114, 174]. The second class relaxes the need for a predefined catalog and, in some cases, moves away from a lattice-based description. This is the case, for example, of the self-learning KMC approach by Trushin *et al.*, which keeps lattice-based displacement, but introduces an on-the-fly search for barriers [187]. To remove the constraints of a lattice-based description, other methods construct a new catalog at each step to determine the next step, using various climbing methods such as the dimer [66, 72], eigenvector-following [123], or the autonomous basin climbing methods [49].

The first class of methods [114, 174, 187] remains limited to on-lattice positions in addition to providing often ill-controlled corrections to energy barriers modified by elastic deformation. The second class, with an on-the-fly, off-lattice approach, is much more flexible. However, it is inefficient as a catalog must be rebuilt at each step, making

it costly to study complex systems with a large number of possible diffusion mechanisms [49, 66, 72, 123].

In 2008, we introduced the kinetic activation-relaxation technique (k-ART), an on-the-fly, off-lattice KMC method that lifts these limitations [46]. In this initial work, we showed that, for a system of vacancies in Si at 500 K, it achieves significant speed-ups over standard MD, while retaining a complete description of the relevant physics, including long-range elastic interactions. More recently, Kara *et al.* proposed a similar self-learning kinetic Monte Carlo method based, however, on less controlled procedures for finding barriers and classifying off-lattice configurations [81].

Here, we present in detail the k-ART algorithm, which couples the activation-relaxation technique (ART nouveau) [14, 105] for generating events and calculating barriers with NAUTY [116] for the topological classification of events. We also present improvements introduced for handling low-energy barriers and large systems. Finally, we demonstrate the efficiency and versatility of the method by applying it to three systems: self-defect annihilation in crystalline Si, interstitial diffusion in Fe and relaxation in amorphous silicon.

3.5 Overview of Kinetic ART

Following standard KMC, the k-ART method uses an event catalog to compute the rate of escape from a local minimum and bring forward the simulation clock. There are three fundamental differences with respect to standard KMC, however. First, discretization of the local environment is done through topology instead of geometry, allowing atoms to adopt freely any spatial arrangement instead of being constrained to predefined lattice positions. Second, the catalog is not fixed at the simulation onset, but grows as new local environments are visited, allowing the study of very complex systems. Third, event energy barriers are fully relaxed at each step to take into account all geometrical rearrangements due to short- and long-range elastic deformations.

A simulation starts from an initial configuration relaxed into a local energy minimum. The local topology associated with each atom is first characterized with NAUTY [116].

All atoms sharing a specific topology are presumed to be associated with the same list of activated mechanisms. This is the basic assumption of k-ART and, as we will see below, it can be made to hold on a per-atom basis. This approach results in a considerably reduced amount of generated and handled data. For a single vacancy in crystalline silicon (c-Si), for example, one only needs to consider 20 different topologies to describe all local environments, irrespective of the system size.

A search for activated pathways is launched for each topology using ART nouveau [14, 105]. ART nouveau was shown to identify efficiently relevant diffusion mechanisms in systems described with both empirical and *ab initio* methods [47, 108, 176, 190]. This method has been extensively characterized in Ref. [109]. A number of technical improvements are also reported in Ref. [103] and new events can now be generated with as little as 300 force evaluations with either empirical or *ab initio* potentials. Each event is classified according to the initial minimum, the saddle configuration and the final state topologies and stored in the catalog.

Once the extensive search for events on all topologies is finished, relevant events for the current configurations are collected. All low-energy barrier events are relaxed for specific atoms, to include not only topological but also geometrical effects. At this point, following Bortz *et al.* [25], the elapsed time to the next event is computed as $\Delta t = -\ln \mu / \sum_i r_i$ where μ is a random number in the $[0, 1[$ interval and r_i is the rate associated with event i . The clock is pushed forward, an event is selected with the proper weight, and the atoms are moved accordingly, after a geometrical reconstruction.

Once in this new configuration, the process starts again: the topology of all atoms belonging to the local environment around the new state is constructed; if an unknown topology is found, a series of ART nouveau searches are launched, otherwise, we proceed to the next step. After all events are updated, the low-lying barriers are, once again, relaxed before applying the KMC algorithm.

3.6 Algorithmic and implementation details

3.6.1 ART nouveau

The search for activated mechanisms is performed using ART nouveau [14, 105], an open-ended climbing method for finding first-order saddle points surrounding a local minimum. As the most recent version of the algorithm is described in Refs. [109] and [103], we give here only a brief overview of the method. Event search with ART nouveau proceeds in three steps: (1) starting from an energy minimum, the system is deformed locally in a random direction until the lowest curvature of the Hessian matrix becomes negative, indicating an instability ; (2) the configuration is then pushed along this direction of negative curvature while the energy is minimized in the hyperplane orthogonal to this direction until the total force falls below a set threshold, indicating that a first-order saddle has been reached ; (3) the configuration is pushed over this point and is relaxed into a new minimum. This set of three configurations—initial minimum, saddle point, and final minimum—forms an event.

Since activated processes are local in nature, each event is initiated by displacing a given atom and its neighbors in a random direction. The exact size for this displaced region depends on the system studied. In semiconductors, it involves typically first and second nearest-neighbors. In the case of Si vacancies, for example, the displacements are applied to the central atom and all atoms within a 3.0 \AA radius from it. The initial convergence criterion for the saddle point is typically set to 0.5 eV/\AA . This is associated with the generation of the generic event catalog (see below) . Further relaxation associated with the calculation of specific events uses a 0.1 eV/\AA threshold.

To decrease computational cost, ART nouveau never computes the Hessian directly, but rather uses a mixture of Lanczós [94] and DIIS [156, 171] methods for converging to the saddle point. As discussed in Ref. [103], less than 300 force evaluations are generally needed to converge to a first-order saddle point. Taking into account all processes, including non-converging steps and relaxation into a new minimum, about 600–800 force evaluations are required, on average, per successful event search. Relaxation of specific events, which starts near a reconstructed saddle point, are normally much faster, neces-

sitating typically 1 to 80 force evaluations.

3.6.2 Topological classification and event generation

Topological classification of the local atomic environment is a crucial step in k-ART, as it provides a means of discretizing and cataloging local configurations, while taking into account all possible atomic arrangements and elastic deformations.

Atomic topologies for a given local configuration are computed as follows. We define a local environment consisting of all atoms within a sphere of a predefined radius centered around each atom, as illustrated in Fig. 3.1. These are then connected following a neighboring prescription, such as first neighbor distance cut-off or a Voronoï tessellation, forming a truncated connectivity graph, that is, a set of bonds connecting vertices, without geometrical information. This graph is then analyzed and classified using the freely available topological software NAUTY, developed by McKay [116]. This software package provides the topology index and all information necessary for uniquely identifying each environment, including the permutation key needed to reconstruct a specific geometry from the generic topology and a set of reference positions. The topology index from NAUTY has the form of an ordered set of three integers, which we use as input to a hash function to generate a unique topology label (hash key).

The geometrical reconstruction from a purely topological graph is made possible because we know the atomic positions of all atoms surrounding the local configuration described by this graph. This introduces sufficient constraints to ensure that most of time, as discussed below, a given graph corresponds to a unique fully relaxed geometry.

The neighboring prescription and the size of the truncated region are selected to ensure that, in most cases, the configuration is uniquely defined through this network, that is, the connectivity graph must lead to a unique structure once relaxed with a given interatomic potential. In the case of crystalline Si, for example, we define the local environment around an atom by a sphere of radius 5.0 Å, which includes about 40 atoms; two atoms are linked if their distance is less than 2.8 Å.

Once all new topologies are identified, a succession of ART nouveau searches are launched on each of them. The optimal number of searches done per topology depends

on the nature of the system and can be adjusted to ensure that all low-energy barrier events, which dominate the dynamics, are found. In our current implementation, it is increased also with the number of times a given topology is seen, ensuring that the most common topologies are explored more often.

Every new event found with ART nouveau is analyzed and compared to the list of already known events for that initial topology. If an event with the same activation energy is already in memory, a series of tests are performed to assess whether or not it is the same event. When the generated event is judged to be new, it is then assigned to the topology centered on the atom that moved the most during the event, irrespective of the initial activation. The event label is obtained by combining the topology labels at the initial, saddle, and final states. We also keep in memory the position of the cluster of atoms for the initial, saddle, and final configurations. These are necessary (a) as a reference for the geometrical reconstruction from the saddle or the final configuration topological mapping for atoms belonging to the same topological class and (b) to compare the event in the list with newly generated events. Once a generic event is added to the database, it is also added to the binary tree of events and to the histogram (see Sec. 3.6.3).

Finally, based on these data, a first generic rate is associated with the event by setting:

$$r_i = \tau_0 \exp(-\Delta E_i / k_B T), \quad (3.1)$$

where τ_0 , the attempt frequency, is fixed at the onset and, for simplification, assumed to be the same for all events (10^{13} s^{-1}). ΔE_i is the barrier height, that is, the energy difference between saddle point and initial minimum. k_B and T are, as usual, the Boltzmann constant and the temperature, respectively.

While using a fixed attempt frequency is a simplification, it has been shown in several systems that τ_0 varies only weakly with the chosen pathway [206]. The value of 10^{13} s^{-1} is compatible with pre-exponential factors in iron derived from experiment [182] and in simulation [142]. For silicon, this value is also compatible with *ab initio* computations of neutral vacancy diffusion [47].

In certain symmetric configurations, it is possible that distinct events associated with

a given atom have identical topologies of initial state, saddle point, and final state, and the same barrier height and absolute displacement. To distinguish between those and fully account for the symmetries, we also include the direction of atomic motion in the description of events. Checks on a number of highly symmetric states in Si and Fe show that this classification recovers all pathways and accurately discriminates between them.

Hash keys provide a fast way of storing and retrieving event or topological information. If the key of a new event or topology is already in use (a so-called hash collision), the key value is incremented by one until a free key is found. The arrays for events and topologies account for most of the memory used in k-ART simulations, and so a balance has to be struck between size and speed. Too large arrays waste RAM, while too small ones provoke frequent hash collisions and fill up earlier.

One of the major advantages of this approach is that this constantly updated catalog of generic events and topologies can be saved to the disk, made available to others, and reused on the same and similar systems. Multiple catalogs from different k-ART simulations can also be merged to create a larger database that can be used to start new simulations on the same system with a significant speed increase.

3.6.3 Adaptive generic event relaxation into specific events

Events generated for a given *topology* are known as *generic events*. It is assumed that all atoms sharing the same topology will have access to these events with, however, a small adjustment to the energy barrier due to local variations in position or long ranged elastic interactions. To take these changes into account, generic events with low barriers are re-converged for each realization, resulting in *specific events*, each linked to a particular atom.

Starting from a common topological generic event, a specific event is generated for each atom having the same topology by taking advantage of the ordered list of cluster atoms around the central atom obtained using NAUTY (permutation key). With this information, it is possible to reconstruct the geometry of the specific saddle and final minimum conformations by mapping the displacement vector and transforming geometrically a given region in the system with respect to the generic configuration.

In an earlier version of the algorithm [46], specific events were identified as those belonging to generic classes with a an energy barrier of $15 k_B T$ or less. Here, we adopt rather an adaptive algorithm based on the kinetics of the system. All generic events are ordered and stored into slices of 0.1 eV according to their energy barrier in a histogram (see Fig. 3.2). For each slice, the total rate is computed and the cumulative rate up to each energy barrier range is calculated.

The relaxation into specific events starts from the bottom of the histogram and then proceeds to higher energy barriers until events accounting for a large fraction of the total rate are relaxed (we use 99.9 % here). The remaining generic events are copied to unrefined specific events. In this way, we ensure that almost all selected moves will be picked from the list of fully relaxed individual barriers. Geometric and elastic effects on the energies of local minima and transition states are therefore fully included in the rates.

3.6.4 Crucial aspects

3.6.4.1 Uniqueness in the correspondence between a geometry and topology

One of the main k-ART advantages resides in the topology-based discretization. To be valid, this classification requires a unique correspondence between a local geometry and a topology. With the right building rules for the truncated graph, it turns out that this approximation almost always works for covalently bonded systems, but also for metals. Since k-ART relies on the delicate reconstruction of transition states for computing specific events, a failure of the relation between topology and geometry leads systematically to the disappearance of this first-order saddle point and can be easily detected. In other words, event reconstruction automatically fails when a given topology corresponds to more than one geometry.

When an ill-defined topology corresponding to more than one geometry is encountered for the first time, k-ART automatically adjusts the atom-atom connectivity cutoff used within the cluster of atoms forming this graph, until the geometries initially associated with the same topology are now placed into two different classes. The unique correspondence between local geometry and topology is now re-established.

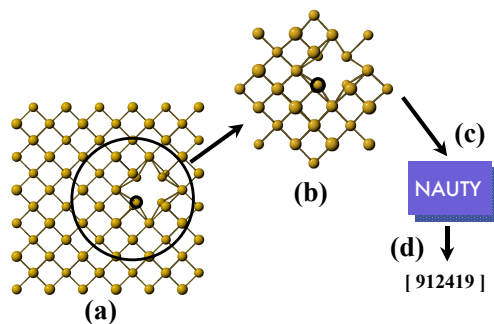


Figure 3.1 – (Color online) Local topology analysis procedure in k-ART. A truncated graph (b) is extracted from the complete lattice (a). This graph is analyzed through NAUTY (c), which returns a unique key and the associated topology (d).

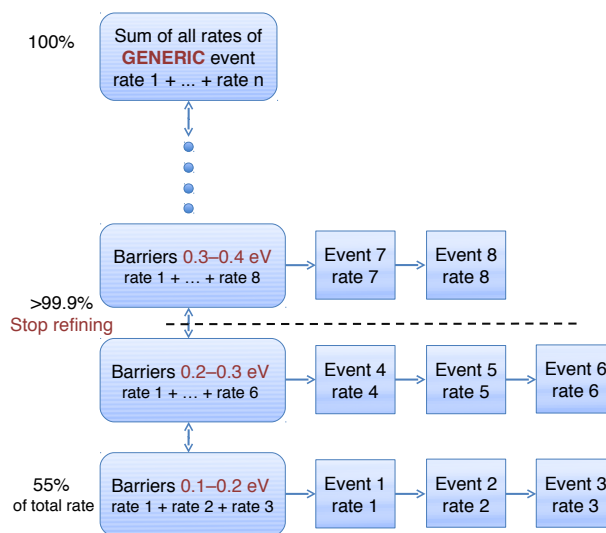


Figure 3.2 – (Color online) Generic events stored in a histogram used for an adaptive event relaxation procedure.

For computational ease, a marker identifies already encountered difficult topologies so that k-ART can recognize them on the fly and test them to ensure that the correct event catalog is used. To do so, k-ART maps one event from each of the associated sub-topologies, until a successful map is achieved. If no event can be mapped using the current sub-topologies, a new label is again issued. Each difficult topology can have as many sub-topologies associated with it as necessary. In practice, topology collisions are extremely rare, if reasonable cluster and neighbor cutoffs are used. If there is a collision, it can usually be resolved with only one sub-topology.

3.6.4.2 Handling low-energy barriers

In KMC, dynamics is dominated by a system's lowest energy barrier. When the energy landscape consists of basins with numerous states connected by very low-energy barriers compared to those needed to leave these basins, the algorithm becomes trapped into computing non-diffusive events, decreasing significantly its efficiency in two ways. First, it limits the attainable simulated time, as the low-energy internal barriers produce a high total rate sum and thus a short average KMC time increment. Second, computational resources are bound to explore the states within a basin without yielding much information, as effective diffusion takes place typically outside the energy basins.

We had previously implemented a TABU-like approach [61], that bans transitions rather than states [33]. This algorithm is simple to implement and provides a thermodynamical solution when there is a clear energy separation; it fails, however, when few pathways are available or the energy spectrum is continuous. To account for these situations, we developed the basin-autoconstructing mean rate method (bac-MRM), a basin-based acceleration scheme inspired by the mean rate method (MRM) of Puchala *et al.* [154]. A description of MRM can be found in the Appendix. In summary, MRM separates the trajectory into transient states and absorbing states, and accelerates the simulation by averaging over all possible jumps between transient states, yielding the correct probability to exit a basin to a certain absorbing state.

In kinetic ART, the relevant entities are not states, but *events*, characterized by an energy barrier between the initial and final states. In an event with energies E_i , E_s , and

E_f at the initial state, the saddle point, and the final state, respectively, we define the forward energy barrier as $b_f = E_s - E_i$, and the inverse barrier by $b_i = E_s - E_f$. In both cases, rates going forward or backward are determined by Eq. (3.1). Basins are then identified on the fly by the barrier heights separating the basin states: Both the forward and the inverse barrier must be smaller than a user-defined threshold.

Starting in a local minimum, low-energy barrier events are marked as potential basin events, and the atomic displacement associated with these events is stored. If such an event is picked for execution, it is added to the current network of basin events (i.e., for the first basin event, this is at that time the only event), removed from the tree of available events, and executed as normal. The system is then in state two, and the k-ART event finding algorithm is started from this state. All events from previous basin states are kept in the tree and could be picked as KMC move.

After state two has been searched for possible events, and before the next event is picked, the MRM is applied to the basin consisting of two states: The rates leaving the basin are modified following Eq. (3.5), and the total rate is adjusted accordingly. The next step is then selected. It can either lead to a new basin state, to be added according to the procedure described above, or out of the basin, in which case a standard k-ART move is applied. If an event is found to lead to an already explored basin state, it is rejected, removed from the tree, and added to the basin, adjusting the rates as needed.

Bac-MRM explores basins on the fly, and only as far as necessary. Simultaneously, no state is intentionally visited twice. While the internal dynamics within a basin is lost, the basin mean rate method in our implementation yields the correct distribution of exit states depending on the basin internal rates and the point of entry into the basin.

The computational overhead of bac-MRM is small and the CPU resources needed for all basin related operations are negligible compared to the time required to explore a single topology.

3.6.4.3 Optimizing k-ART for large scale systems

Because activated mechanisms are local in nature, it is relatively straightforward to optimize k-ART to handle systems with several tens of thousands of atoms. Indeed,

diffusive motion typically involves regions composed of a few tens to a few hundreds of atoms, and the forces induced by this displacement typically propagate up to a few nanometers. Therefore, by coupling standard cell lists [4] and the Verlet algorithm [192] for constructing neighbor lists with a local force calculation, the computational effort of generating an event becomes almost system-size independent.

Local forces are first computed on all atoms involved in the event plus their first and second neighbors. As the system evolves, atoms on which the force exceeds a set threshold (of 0.01 eV/\AA , in the case of c-Si) become labeled as *involved* and their first and second neighbors are added to the list. This process ensures that forces are computed only on the relevant atoms. The generation of new events and the relaxation of specific events therefore is entirely local, with only a global minimization performed after each KMC move to take into account all elastic effects.

We simulated several systems composed of 2744 to 27000 c-Si atoms using an empirical Stillinger-Weber potential, periodic boundary conditions, and roughly the same density of vacancies and interstitials in equal numbers. The scaling is given as a function of system size in Fig. 3.3 for exploring a new topology on a single processor. Because of rare global calculations during the analysis of events, the algorithm has a weak linear dependance of 0.03 s per atom. However, the sub-linear terms, responsible for about 600 s , are dominant for system size of several tens of thousands of atoms. These sub-linear terms are associated to the time required to attempt 15 saddle point searches on one topology and to analyze the results as computed on a single core of a 2.66GHz Intel Xeon X5550 CPU (all CPU times reported in this paper are computed on the same CPU).

3.7 Application of k-ART

We now apply k-ART to three different systems, in order to demonstrate the flexibility of the method: (a) Vacancies and interstitials in c-Si. This work expands on the vacancy diffusion study presented in Ref. [46]. (b) Interstitials in Fe. Diffusion mechanisms for self-interstitial in iron are surprisingly complex ; this system represents a good test of k-ART's ability to sample such landscape. (c) Relaxation of amorphous silicon

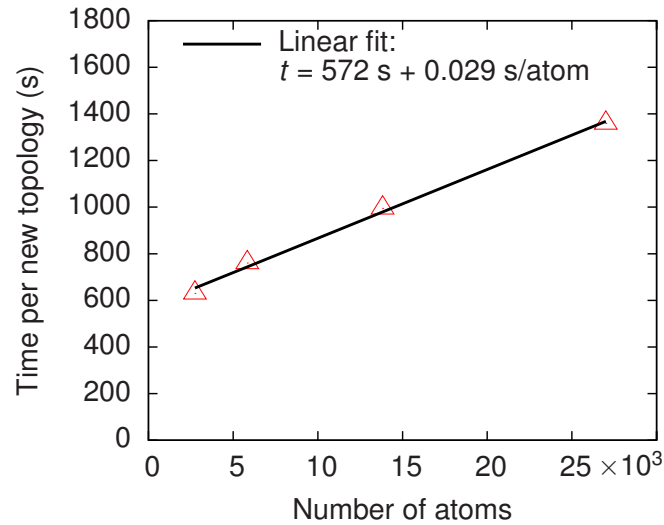


Figure 3.3 – (Color online) The average computational time required to explore a new topology as a function of system size. We show results with 2744 atoms, 5832 atoms, 13 824, and 27 000 atoms with 1, 2, 4, and 8 vacancy and interstitial defects, respectively.

(a-Si). By construction, KMC methods have been mostly limited to lattice-based problems ; here, we show that the topological approach of k-ART is sufficiently flexible to handle disordered materials.

3.7.1 Vacancies and interstitials in Si

We studied the annealing of eight pairs of vacancies and interstitials in an 8000 atoms *c*-Si box at 500 K using the Stillinger-Weber potential [180] and periodic boundary conditions. A snapshot of the initial state of the simulation is shown in Fig. 3.4. With this interatomic potential, the diffusion activation barrier for an individual vacancy is about 0.43 eV [110]. Interstitials can be stabilized in three states, two of which are almost degenerate in energy at about 0.75 eV above the first one. Diffusion for the single self-interstitial is dominated by a barrier at 0.94 eV [175].

Figure 3.5 (bottom) shows the evolution of the total energy, measured with respect to the crystalline state, and the squared displacement as a function of simulated time for the system above, representing a total of 2000 k-ART steps. Vacancies dominate the diffusion with significantly lower energy barriers. Each of the five large drops in energy

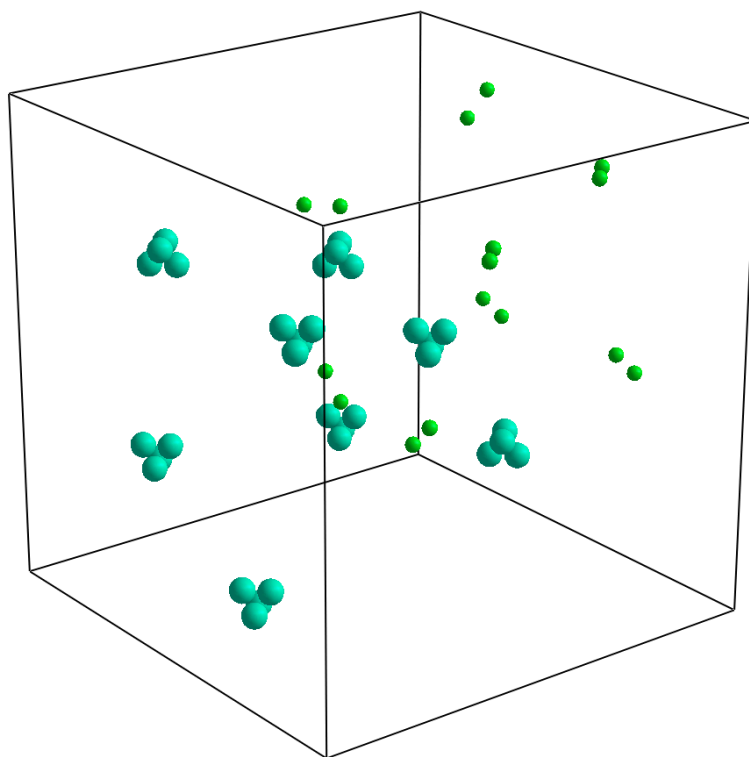


Figure 3.4 – (Color online) The initial state of our 8000-atoms c-Si box containing eight vacancies and eight interstitials. We only show over-coordinated (small spheres) and under-coordinated atoms (large spheres).

corresponds to the annihilation of an interstitial-vacancy (IV) pair, while from roughly $1\ \mu\text{s}$ on, bound defects reorganize themselves without any recombination. We show in Fig. 3.6 an example of a typical isolated recombination. We observe several metastable states for the bound pair, before recombination, in general agreement with the findings of Tang *et al.* [183] and Marqués *et al.* [112].

Energy fluctuations in Fig. 3.5 are also associated with the formation of self-defect aggregates, such as a bi-interstitial and a vacancy complex, as well as elastic deformations. These can cause important differences between IV-pair recombinations. This is the case of the second IV recombination (at $t = 0.08\ \mu\text{s}$), which differs markedly from the four others. Indeed, the presence of nearby vacancies (at a distance of about 1 nm from the main interstitial and vacancy) significantly modifies the relaxation mechanism. They introduce an intermediate oscillatory state which flickers for a duration of nearly 45 ns (see Fig. 3.7) before IV recombination. This metastable state underlines the importance of correctly handling long-range elastic and topological effects for the defect kinetics in semiconductors.

Even small changes in the environment, up to $20\ \text{\AA}$ away from the defect, can change the kinetics of defect diffusion and recombination. For example, IV-pair recombination, for a nearly, but not completely isolated pair can follow at least two pathways, with barriers differing significantly: 0.45, 0.39, 0.19, and 0.20 eV, in the first case, which is in good agreement with Gilmer *et al.* [59], and 0.36, 0.19, 0.22, and 0.51 eV, in the second.

The advantage of k-ART's approach to catalog building can be seen in Fig. 3.5 (top). Since only previously seen topologies are included, the catalog grows as new regions of the configurational space are visited, avoiding the need to construct all possible conformations from the onset, a task that would rapidly be impossible, even for a system with 16 defects. We see that as the defects first diffuse in isolation for the first 20 ns, very few new topologies are encountered. It is only as the recombination processes take place, between $t = 20\ \text{ns}$ and $1\ \mu\text{s}$, that many new environments are visited, increasing rapidly the number of sampled conformations from a few hundreds to almost 20 000 topologies. While this number is large, all events are stored in a catalog and serve as such in any new simulation, reducing considerably the CPU cost over time.

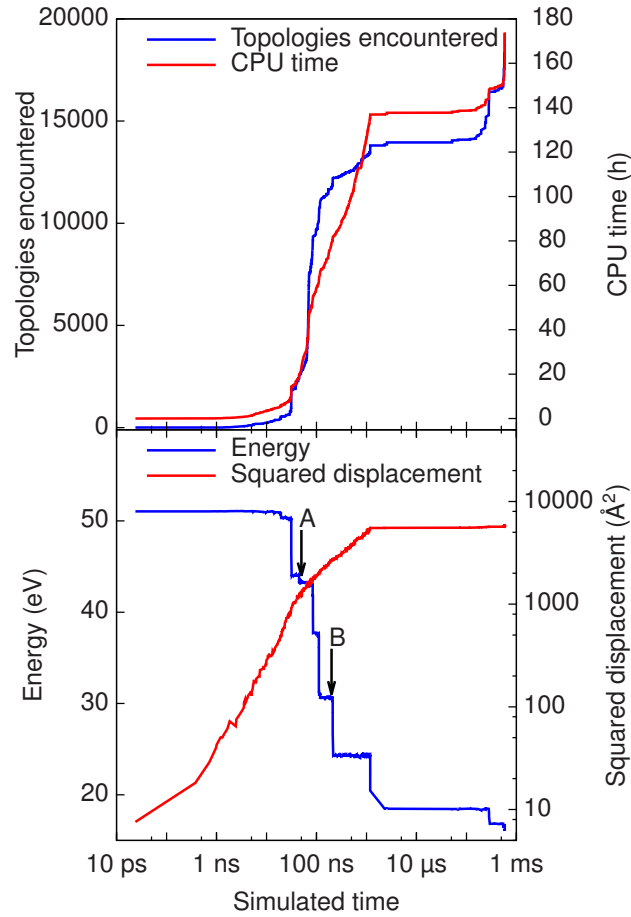


Figure 3.5 – (Color online) Simulation of eight IV pairs in an 800-atom box at 500 K. Top: The number of encountered topologies and the computation time as a function of the simulation time. Bottom: The evolution of the total energy, measured from the perfect crystal, and of the the squared total displacement as a function of the simulation time. The zero on the energy scale corresponds to a box with no defect. Arrows indicate important interstitial-vacancy annihilation states shown as snapshots in Figs. 3.6 and 3.7.

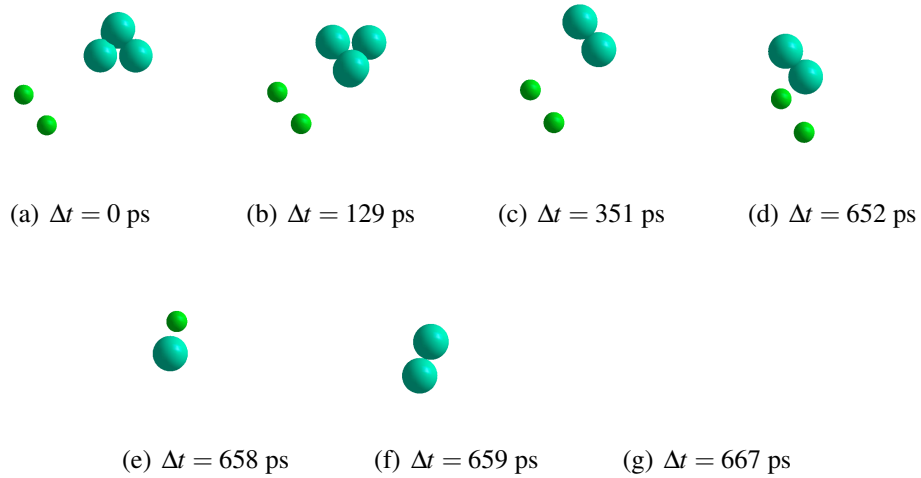


Figure 3.6 – (Color online) A typical interstitial-vacancy recombination. Time are measured from the initial snapshot, taken at $0.2 \mu\text{s}$ and indicated by arrow B in Fig. 3.5. Over-coordinated atoms are shown as small spheres and under-coordinated atoms are shown as large spheres. The empty figure in (g) indicates that there are no more topological defects in the local environment.

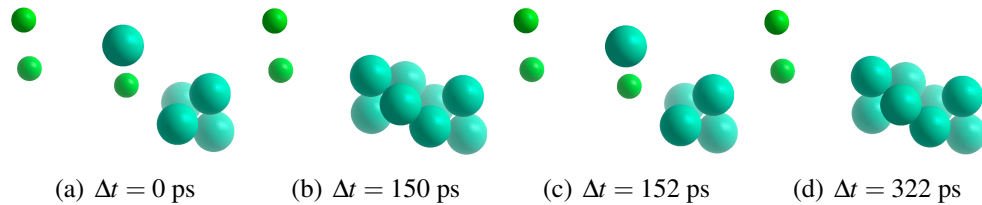


Figure 3.7 – (Color online) Oscillation of an interstitial-divacancy complex during an interstitial-vacancy recombination in the presence of nearby vacancies. Time is measured from the initial snapshot, taken at 50 ns and indicated by arrow A in Fig. 3.5. Over-coordinated atoms are shown as small spheres and under-coordinated atoms are shown as large spheres.

3.7.2 Self-interstitial cluster diffusion in iron

Iron is widely used in nuclear power plants, which makes the modeling of irradiation-induced defects interesting, in particular single and clustered self-interstitial atoms (SIA) [53], from the microscopic to large scale, an important topic in computational materials science [106, 115].

Simulating SIAs on an atomistic level is challenging for both molecular dynamics (MD) and standard KMC methods. On the one hand, the activation energies of defect migrations are rather high, so that MD simulations must be performed at comparatively high temperatures (up to 1200 K, cf. Refs. [9, 184]) to explore the energy landscape within the accessible simulation times. This makes it difficult to identify structures and mechanisms important at the significantly lower operating temperatures. On the other hand, due to the wealth of arrangements of interstitial atoms and other defects, it is a formidable task to build a catalog of possible transitions *a priori* (to use in a KMC simulation), without accidentally neglecting important migration paths. Often, a very reduced catalog of transition pathways is used [17]. All this is complicated by the fact that in iron clusters of interstitial atoms can glide in one dimension with very small migration energies (tens of milli-electron volts) [184].

K-ART is an ideal tool to explore the migration pathways of SIAs without any assumptions needed to assemble a catalog of events and the associated barriers *a priori*. Events are searched for on the fly for each topology in the system, with corrections applied at each KMC step to account for elastic distortions by surrounding defects. As outlined in Sec. 3.6.4.2, low barriers can also be treated efficiently with the basin-autoconstructing mean rate method.

For our iron simulations, we used the Ackland-Mendelev potentials [1], an improved version of the potential developed by Mendelev *et al.* [120]. This potential describes defects accurately [107] and was used in MD [9, 184] and ART nouveau [109] simulations of iron SIA systems. The EAM energy and force calculation routine was adapted from IMD [179] and can use any tabulated potential in IMD form.

To test the implementation, a single self-interstitial atom was embedded in a 1024-

atom supercell. In the ground state, the interstitial forms a dumbbell in $[110]$ direction in agreement with earlier static simulations [54] and ART studies [109]. The transition with the lowest energy barrier follows the nearest neighbor (NN) translation-rotation mechanism proposed by Johnson [76] with an activation barrier of 0.3 eV. Higher barrier events include a transformation to the $[11\bar{2}]$ dumbbell, followed by an on-site rotation, then pure translations to first and second NN sites. Other higher-energy events were found, but were not picked to be executed during our simulations.

In simulations with two clustered interstitials, k-ART recovers the mechanism for interstitial migration suggested by Johnson [76]: both interstitials perform a nearest-neighbor translation-rotation jump. This can happen in a single step, or in two sequential moves. The states and barriers found in our simulation agree with the results from Marinica *et al.* [109]. A sample trajectory of the di-interstitial system over 2000 KMC steps is shown in Fig. 3.8.

For a single self-interstitial, at the temperature of interest, barriers are well above $k_B T$, and there are no flickers. For SIA clusters, however, there are sequences of states separated by low barriers. In the di-interstitial case, Marinica *et al.* [109] find a basin of 0.25 eV above the ground state, with barriers below 0.1 eV separating the states. We reproduce that basin as demonstrated in a detail of the trajectory in Fig. 3.9. While the system explores the basin, low-energy barriers keep the system clock almost at a standstill.

In a system with a 4-SIA cluster, a basin is found around the ground state: Small reorientations of the four dumbbells lead to about 20 unique configurations separated by extremely low barriers (< 0.1 eV). Since the dynamics is dominated by low-barrier events, the system manages to exit the basin only when all those states have been explored. A sample trajectory over 290 KMC steps is displayed in Fig. 3.10.

The wealth of structures and transition pathways found in iron systems with SIA clusters is virtually impossible to include in a catalog assembled *a priori* for standard KMC simulations. In contrast, the self-learning k-ART program will over the course of a simulation build a database of these configurations and events, thus saving time once the system revisits previous states. The presence of basins (i.e. groups of states separated

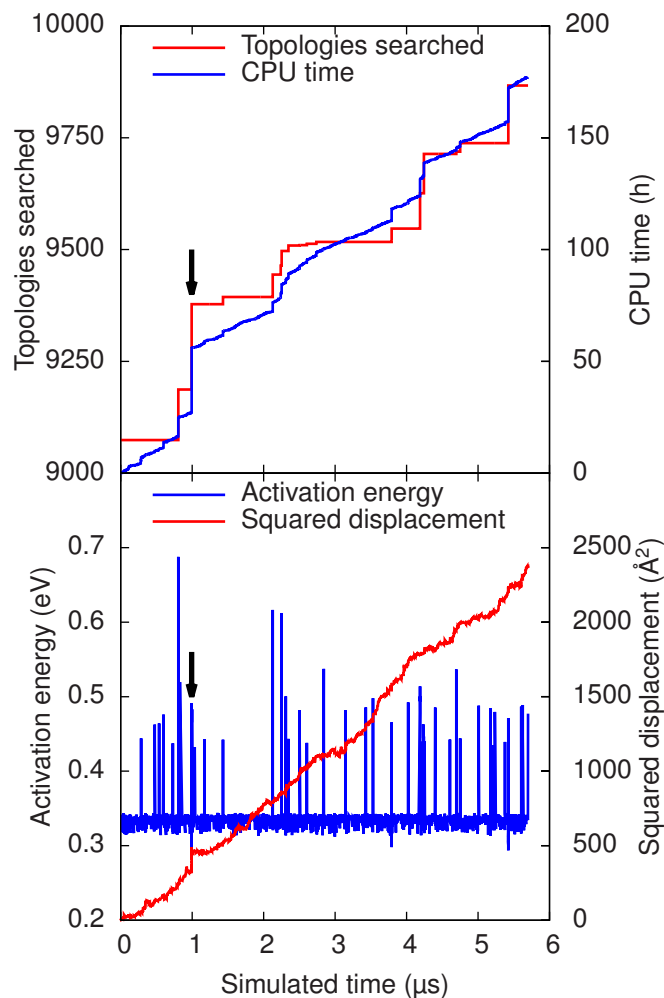


Figure 3.8 – (Color online) Simulation of an iron di-interstitial cluster in a 1024-atom box at 300 K. Top: The number of encountered topologies and the computation time as a function of the simulation time. Bottom: The evolution of the total energy, measured from the ground state, and of the squared total displacement as a function of the simulation time. The system propagates mainly by the two-step Johnson process with an activation energy around 0.33 eV. The simulation was performed using a pre-built catalog constructed from an earlier simulation, initially containing information about 9074 topologies. The simulation stalls when many new topologies must be explored. The arrow marks the basin shown in detail in Fig. 3.9. In that basin, the activation energy is under 0.3 eV. Two more basins are encountered at 3.8 and 5.5 μ s.

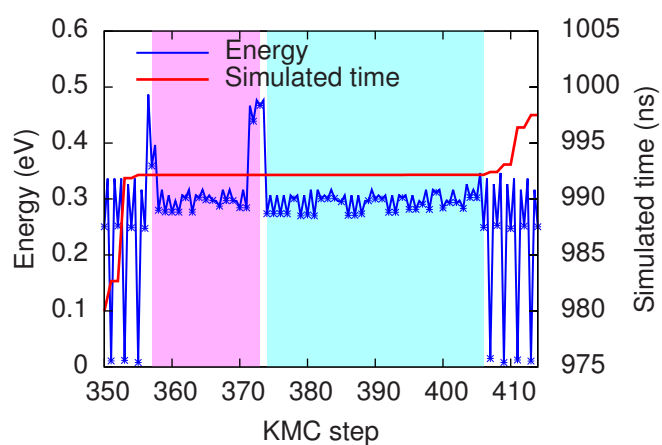


Figure 3.9 – (Color online) Detail of Fig. 3.8 (KMC steps 350–413, $0.99 \mu\text{s}$): After a series of two-step Johnson jumps, the system crosses into an excited state at KMC step 235. Then a number of states forming a basin are traversed. Shaded background indicates a basin (oscillatory) motion. After an exit event, the system resumes its basin trajectory, until another exit event leads it back to the ground state, from where it resumes its two-step motions. The energy trajectory passes through minima and saddle points alternately (minima marked by crosses). During the basin motion, the system clock is hardly moving.

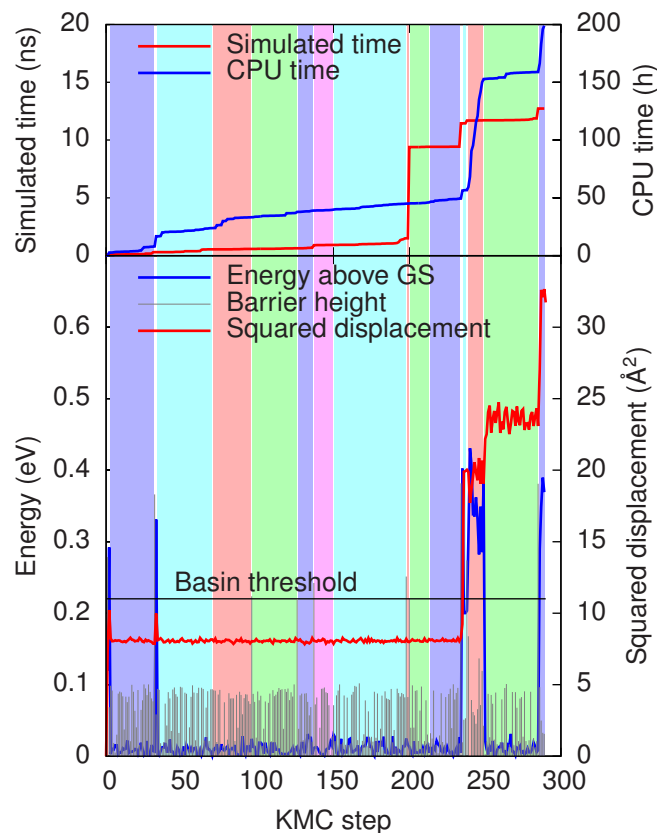


Figure 3.10 – (Color online) Trajectory of a tetra-interstitial cluster at 300 K in a 1024-atom cubic box over 290 KMC steps. Top: The simulation and the computation time as a function of KMC steps. Bottom: The evolution of the total energy, measured from the perfect crystal, and of the squared total displacement as a function of KMC steps. The system makes several attempts to leave the ground state basin, but falls back until, at KMC step 234, it succeeds. It then moves through a sequence of excited states, before dropping back to a different ground state basin, with the whole cluster diffusing to the nearest neighbor site. Different background colors represent different basins (white: outside of basin). As the barriers (shown as impulses in the lower plot) are comparatively low, the clock advancement is rather small. Only if a barrier exceeding the basin threshold is picked, the KMC time step is noticeable. A significant share of the CPU time is spent exploring the sequence of excited states between steps 234 and 250.

by low barriers) in these systems dictates the use of an acceleration scheme. With bac-MRM, even such a rich system becomes a tractable problem in KMC simulation.

3.7.3 Relaxation dynamics in amorphous silicon

As kinetic ART is an off-lattice method with self-learning catalog building capabilities, it can also be used to study relaxation of disordered materials on long time scales. There have been previous applications of similar techniques to these systems, but these have suffered from limited sampling of events [123, 128].

As a test case, we looked at amorphous silicon. Like crystalline silicon, this allotrope of silicon is fourfold coordinated with randomly oriented tetrahedra causing the loss of medium and long range order in the system. This model system has been extensively studied with ART [14, 129] and ART nouveau [80, 190] and constitutes therefore a well-controlled model. Moreover, many fundamental questions remain regarding its dynamical properties. For example, in spite of considerable experimental efforts, the exact nature of defects responsible for structural relaxation is still a matter of debate [35, 36, 121, 162]. As for many other disordered systems, only methods able to reach experimental timescales will be able to offer a satisfactory answer to these questions.

We start here with a well-relaxed 1000-atom a-Si configuration with periodic boundary conditions generated with the modified Wooten-Winer-Weaire procedure [13, 205] and a reparametrized version of the popular Stillinger-Weber potential by Vink *et al.* [194] adjusted to describe appropriately this allotrope. All atoms in the generated a-Si sample are perfectly coordinated with a clean electronic gap [42] and a good agreement with the experimental radial distribution function [13].

For a disordered system, the advantage of recycling events based on the local atomic topologies takes a lot of time before becoming noticeable. For a well-relaxed 1000-atom model of a-Si, for example, no two atoms share the same topology and even after many thousands of events, topologies encountered more than once are rare. A meaningful catalog requires therefore the combination of many independent KMC trajectories started from various initial configurations.

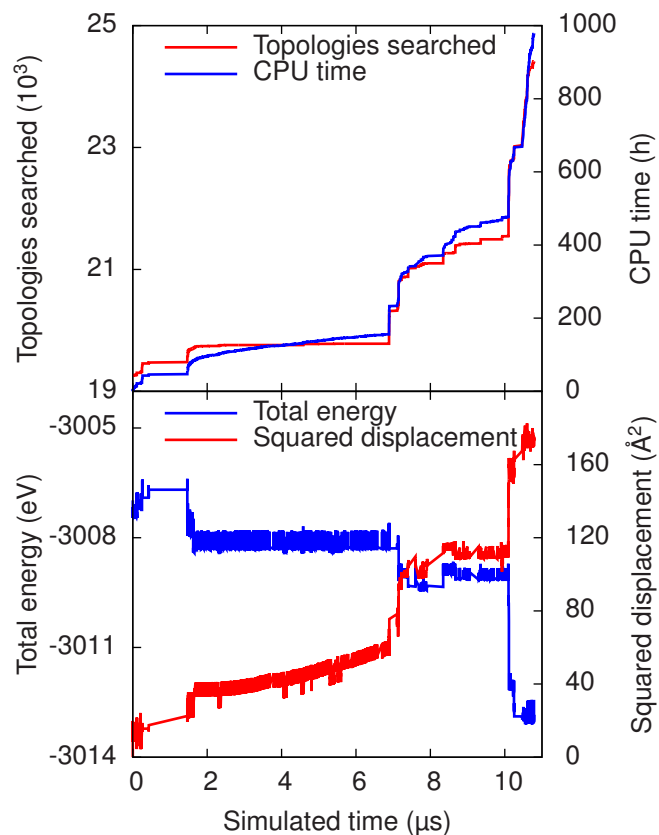


Figure 3.11 – (Color online) Simulation of a-Si in a 1000-atom box at 300 K. Top: The number of encountered topologies and the computation time as a function of the simulation time. Bottom: The evolution of the total energy and of the the squared total displacement as a function of the simulation time. The simulation was started with a catalog from an earlier simulation. The system flickers between two neighboring states until it finds a way to relax further. This leads to a sequence of configurations never seen before and the CPU time needed per step increases with the number of new topologies to explore.

At first, since each atom has its own topology, the number of initial events to be generated is very large. Successive steps tend to be much less expensive and the number of new topologies per step depends strongly on the amplitude of the displacement during the previous KMC step. Small displacements observed during flickers usually result in less than 10 new topologies while diffusive events can generate up to 140 new topologies in a single step.

The distribution of activation barriers is similar to the one found in previous ART studies [80, 190]. Although it is continuous over a wide range of activation energies, the kinetics is dominated by non-diffusive low energy barriers. Contrary to crystalline systems, where a clear energy threshold separates diffusive from non-diffusive events, it is necessary to fix the basin-threshold somewhat arbitrarily in the mean-rate method. Here we chose a cutoff of 0.3 eV for a simulation temperature of 300 K. Therefore, events associated with timescale of 16 ns or less are averaged over and the internal dynamics of these events is ignored. This is acceptable, as we are interested in simulations on the time scale of microseconds or more.

Figure 3.11 (bottom) shows the evolution of the total configurational energy as a function of simulated time for a simulation of 3360 k-ART steps. Since we started from a very well-relaxed configuration, the proportion of flickers is important but the system still manages to relax by more than 6 eV over a 12 μ s simulation. While the initial relaxation with the modified Stillinger-Weber potential leaves the system perfectly coordinated, an average of 0.8 at.% defects are created in a few KMC steps. This concentration is relatively constant throughout the simulation. Moreover, almost all the low barrier events involve coordination defects. Defect migration events are hard to characterize since local atomic motions can affect the existence of low energy defects up to the third nearest neighbor distance. This can cause some defects to disappear while creating new ones.

The 4 eV drop at 10 μ s is initiated by a bond switching event of two four-fold coordinated neighboring atoms with a barrier of 0.28 eV. This allows for one atom to get rid of a highly strained bond, resulting in a energy drop of 0.84 eV. This event is then followed by a succession of 84 smaller relaxation events involving mostly spontaneous creation or destruction of low-energy coordination defects. The configuration eventually ends up

in a lower energy basin where flickers again dominate. The average defect population goes from 0.8 to 1.4 at.% during the entire process.

K-ART in a-Si can be compared, on short times, with molecular dynamics. Using the MD software LAMMPS [152] with our a-Si model, we launch a 10-ns simulation at 300 K with a timestep of 2 fs. At regular intervals, a configuration is frozen and relaxed into the nearest local minimum using steepest descent in order to compare with our k-ART simulation. Results (not shown) confirm that almost no deformation takes place on this short time scale and both MD and k-ART display atomic displacement of the same amplitude.

Total simulation time for this system is significant and Fig. 3.11 (top) shows the evolution of simulation time as a function of computer time for a code running on a single 2.66 GHz Intel Xeon X5550 CPU starting from a preconstructed catalog. The use of a parallel version of the algorithm coupled with a more extensive catalog is expected to reduce considerably the computational efforts for this simulation. Already, however, we see that k-ART can be a useful tool for these complex systems.

3.8 Conclusion

In this paper, we present in details the kinetic ART algorithm, a versatile self-learning on-the-fly off-lattice kinetic Monte Carlo method. This method couples ART nouveau [105], a very efficient non-biased open-ended algorithm for finding transition states [103, 109], with a topological classification of events based on NAUTY, a powerful packaged developed by McKay [116].

Kinetic ART constructs a reusable event catalog that improves the efficiency of the algorithm over time. Events are stored as generic events coupled to a given topology. To fully include elastic deformations, the lowest-energy barriers are separately relaxed to specific events to fully account for geometrical and elastic deformations. By construction, the algorithm also automatically identifies cases when the topology does not correspond to a single geometry, ensuring that the basic approximations are valid for all events. For efficiency, k-ART also includes local force calculations, allowing sub-linear scaling

with system size, and an exact handling of flickers extended from the mean-rate method [154]. Other acceleration techniques, such as parallel handling of event relaxation and generation, are also implemented in the current version of the k-ART package.

To demonstrate k-ART's versatility, we applied the algorithm to three problems: vacancy-interstitial annihilation in c-Si, interstitial diffusion in Fe, and relaxation of a-Si. Clearly, the algorithm, although slower than standard KMC, can handle accurately complex systems with many tens of thousands of topologies much faster than MD, opening the possibility of studying problems that have long remained out of reach of simulation.

3.9 Appendix: The Mean Rate Method

Following Puchala *et al.* [154], the system is separated in transient states and absorbing states. To determine the probability to exit the basin to state x , we calculate the transition probability matrix $\underline{\mathbf{T}}$, with components

$$T_{ji} = \frac{R_{i \rightarrow j}}{\sum_k R_{i \rightarrow k}} = \tau_i^{-1} R_{i \rightarrow j}, \quad (3.2)$$

where $R_{i \rightarrow j}$ is the rate going from basin state i to basin state j , and the summation is over all basin and exit states k . τ_i^{-1} , the reciprocal of the sum of all rates leaving state i , is the mean residence time in state i each time it is visited. The occupation probability vector of all basin states after in-basin jump m (and before $m+1$), $\Theta(m)$ is thus given by repeated application of $\underline{\mathbf{T}}$ to the initial occupation probability $\Theta_i(0) = \delta_{is}$, where s is the starting state. The sum of the occupation probabilities over all possible number of jumps gives the average number each basin state is visited:

$$\Theta^{\text{sum}} = \sum_{m=0}^{\infty} \underline{\mathbf{T}}^m \Theta(0) = (\mathbb{1} - \underline{\mathbf{T}})^{-1} \Theta(0), \quad (3.3)$$

from which the mean residence time in basin state i before leaving the basin can be calculated:

$$\tau_i = \tau_i^{-1} \Theta_i^{\text{sum}}. \quad (3.4)$$

These residence times are then used to accelerate the basin exit rates from basin state i to exit state j according to

$$\langle R_{i \rightarrow j} \rangle = \frac{\tau_i}{\sum_k \tau_k} R_{i \rightarrow j}, \quad (3.5)$$

with k summing over all basin states. The next KMC step is then determined using standard KMC rules, using these accelerated rates.

In contrast to the first passage time analysis (FPTA) [136, 154], the mean rate method is computationally much simpler, as it requires a single matrix inversion to calculate the modified rates, after which the ordinary KMC rules apply. This comes at a cost: There is no correlation between the randomly determined residence time and the selected exit state. Puchala *et al.* find [154] that in measuring average quantities after many steps, both MRM and FPTA yield the same results.

3.10 acknowledgments

This work has been supported by the Canada Research Chairs program and by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the *Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies* (FQRNT). We are grateful to *Calcul Québec* (CQ) for generous allocations of computer resources.

CHAPITRE 4

"RÉINITIALISER ET RELAXER": AU SUJET DU RECUIT LOGARITHMIQUE DANS LE SILICIUM CRISTALLIN

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté des outils computationnels capables de simuler le comportement de matériaux complexes sur d'assez longs temps. Bien entendu, le développement de ces outils n'est pas une fin en soi, mais bien un moyen pour résoudre des problèmes physiques. Le présent chapitre décrit l'une de ces applications. Il s'agit de calculer la cinétique atomistique du silicium cristallin soumis à un bombardement ionique par ions de silicium à 3 keV et à un recuit à température pièce.

Nous présentons un article accepté par la revue *Physical Review Letters*, rédigé en collaboration avec un groupe d'expérimentateurs de l'Université de Montréal. Il présente une interprétation nouvelle de résultats expérimentaux récents en les comparant avec des simulations effectuées à l'aide d'ART-cinétique. Il s'agit donc d'analyser la cinétique des défauts causés par le bombardement ionique du silicium cristallin à des énergies variant de quelques keV à quelques dizaines de keV.

Des détails de ces simulations et du contexte scientifique ayant mené à ces travaux sont décrits dans l'article du prochain chapitre. Néanmoins, les résultats et les conclusions de l'article sont auto-portants, ne nécessitant pas la lecture du chapitre suivant pour en comprendre les éléments essentiels.

Ma participation à l'article est majeure. J'ai développé le code de simulation, avec l'aide de Peter Brommer et Jean-François Joly, ainsi que lancé et analysé toutes les simulations par ART-cinétique. J'ai utilisé les configurations atomiques issues des simulations par dynamique moléculaire de Jean-Christophe Pothier. J'ai également lancé quelques dynamiques moléculaires pour améliorer l'échantillonnage. J'ai aussi participé à la conception du modèle analytique en collaboration avec François Schiettekatte et Normand Mousseau. J'ai rédigé l'ensemble du texte qui a trait aux simulations par ART-cinétique, qui fut modifié par mes coauteurs.

4.1 Auteurs

Laurent Karim Béland, Yonathan Anahory, Dries Smeets, Matthieu Guihard, Peter Brommer, Jean-François Joly, Jean-Christophe Pothier, Laurent J. Lewis, Normand Mousseau et François Schiettekatte.

4.2 Résumé

L'évolution des structures à l'échelle atomique au sein de matériaux soumis à des perturbations détermine en grande partie leurs propriétés mécaniques à long terme et leur utilisation commerciale potentielle. La nature intrinsèquement microscopique de ces processus et les longues échelles de temps sur lesquels ils se déroulent posent un grand défi. Nous concentrons nos efforts à caractériser le silicium post-implantation ionique, un exemple typique de tels matériaux et processus, en combinant des expériences de nanocalorimétrie à des calculs par Monte Carlo cinétique hors-réseau. Nous montrons le lien entre la relaxation logarithmique, observée dans un grand nombre de systèmes, aux mesures de relâchement de chaleur. Les mécanismes microscopiques associés à la relaxation logarithmique peuvent être décrits par un processus en deux temps de réinitialisation et de relaxation. Au fur et à mesure que le système relaxe, il atteint des états d'énergie de plus en plus basse où des barrières augmentant logarithmiquement doivent être débarrées pour initialiser la distribution des événements exothermiques qui mènent à des configurations plus stables.

4.3 Abstract

We study ion-damaged crystalline silicon by combining nanocalorimetric experiments with an off-lattice kinetic Monte Carlo simulation to identify the atomistic mechanisms responsible for the structural relaxation over long timescales. We relate the logarithmic relaxation, observed in a number of disordered systems, with heat-release measurements. The microscopic mechanism associated with this logarithmic relaxation can be described as a two-step replenish and relax process. As the system relaxes, it

reaches deeper energy states with logarithmically growing barriers that need to be unlocked to replenish the heat-releasing events leading to lower energy configurations.

4.4 Article

Fatigue and aging of materials are, in large part, determined by the evolution of the atomic-scale structure in response to strains and perturbations. The coupling between microscopic structure and long time scales remains one of the main challenges in materials study. This problem affects materials ranging from somewhat simple crystalline systems to glasses, alloys and cements and is at the roots of phenomena affecting materials reliability, aging and fatigue. Over the years, their evolution has been characterized by various models based on continuous, mesoscopic or atomic scale models and generally fitted to experimental data [5, 8, 22, 32, 37, 39, 150, 151, 169, 193]. Direct comparison between models, experiments, and atomic-scale simulations, however, have been limited because of the often extensive time scale difference between the three, leaving considerable space for interpretation in the fitting procedure even when describing apparently simple relaxation processes such as logarithmic relaxation observed in polymer glasses, for example [87, 117, 168], and in ion-implanted amorphous and crystalline systems [121, 163, 164]. Here, we select ion implantation induced disorder in monocrystalline silicon (*c*-Si), a controlled approach for perturbing samples that can be closely reproduced numerically [15, 30]. Combined with calorimetric measurements, ion implantation is an ideal technique for studying the kinetics and thermodynamics of complex structures evolution in a systematic way.

Many models have been proposed for describing the accumulation and annealing of ion-induced disorder in materials. The Frenkel pair model, for example, describes the disorder in terms of isolated vacancies (V) and interstitials (I) [209]; in contrast, molecular dynamics (MD) simulations show that the majority of defects induced by the impact of a single ion of a few keV are found in the form of heavily-damaged zones commonly called amorphous pockets (APs) [30, 135, 145, 153] that anneal in steps, with a wide range of activation energies that depend on the details of each APs' interface with the crystal [30],

as observed experimentally [40]. A popular model to account for damage accumulation proposed by Marqués and coworkers [111] describes APs as an assembly of *bound defects* corresponding to IV-pairs [205]. While never detected directly in experiments, this mechanism was observed in various forms in short-time simulations [80, 181, 190]. As shown below, this model does not describe nanocalorimetry (NC) measurements correctly and we are still seeking the correct atomic-scale relaxation model for implanted semiconductors.

In this Letter, we develop such a model by coupling the NC measurements of the annealing of low-energy, low-fluence implantation-induced disorder in *c*-Si with results from simulations performed using the recently proposed kinetic Activation-Relaxation Technique. K-ART is an off-lattice, self-learning kinetic Monte Carlo algorithm [18, 46] that makes it possible to follow the time evolution of large implanted simulation boxes over a timescale of up to a second or more, taking into account the full complexity of activated events and their associated long-range elastic effects over timescales comparable the experiments. Results show that the broad, featureless heat release as a function of temperature measured by NC over several hundreds of Kelvin is well reproduced by the k-ART simulations. Analysis of the atomistic simulations allows us to understand the microscopic origin of this logarithmic relaxation.

NC measures heat release or absorption as a function of temperature in thermodynamic and kinetic processes occurring at the nanoscale. The technique, described in Refs. [44, 83], has been used to investigate phenomena ranging from melting point depression in nanoparticles [43] to disorder annealing in amorphous Si (*a*-Si) [121] and polycrystalline Si (poly-Si) [82]. The device consists of a low-stress, 250 nm thick SiN_x membrane supported by a 300 μ m thick silicon frame. On top of the membrane, a Pt strip is used to measure the temperature and heat the samples. The new device used here [6] features, underneath the membrane, a 330 nm thick *c*-Si strip, aligned with the heating strip. Heating rates reaching 10⁵ K/s convert small amounts of heat released during disorder annealing into measurable power.

For these experiments, the samples and reference nanocalorimeters were in contact with a sample holder either maintained at room temperature (RT) or cooled with liquid

nitrogen (LN). In the latter case, the membrane, surrounded by a thermal shield, reached 110 K. The silicon layer was implanted with Si^- at a fluence of $0.02\text{--}0.1\text{ Si/nm}^2$ and an energy ranging from 10 to 100 keV produced by a negative sputter ion source. The current was measured and integrated with systematic error $<20\%$, although the relative uncertainty between different experiments within a series of implantations is much smaller. A slit was placed in front of the nanocalorimeter in order to implant the $c\text{-Si}$ strip without damaging the SiN_x membrane on each side. The implanted area being $0.05 \times 0.55\text{ cm}^2$, 55 to 270 billion ions were implanted in each experiment. This corresponds to 0.1 ions per square nanometer. At such low fluence, there should be a very small proportion of collision cascade overlapping, so the experiments are comparable to simulations of single ion implantations. A delay of the order of 30 s occurred between the end of the implantation and the NC temperature scan, which lasts 10 ms. Heat release is measured during the first temperature scan. Subsequent scans are used as a baseline experiments to account for the fact that the implanted and reference NCs are not identical.[44, 83]

Figure 4.1 shows as solid lines the heat release per unit temperature, dQ/dT , as a function of temperature, for different implantations. The amount of heat released is divided by the number of implanted ions. In order to compare with simulations below, results are scaled to 3 keV, i.e., they are multiplied by a ratio of 3 keV divided by the implantation energy. The data collected for 10 keV, 0.02 Si/nm^2 implants featured a raw amplitude of less than 7 nJ/K above 500 K, a region where the signal becomes dominated by the thermal losses, therefore featuring significant noise, so a smoothed curve is presented. For implantations at LN, there is a rapid increase near 200 K, followed by a slow, featureless decrease spanning several hundred degrees. Heat releases at similar amplitudes are observed for RT implants, but starting above 400 K. At higher fluences, the signal becomes flat (not shown) instead of slowly decreasing [7], a behaviour observed in poly-Si [82] and $a\text{-Si}$ [121].

These measurements suggest that the disorder consists of structures complex enough that no single activation energy can be associated to their annealing. Indeed similar experiments involving H implantation, where discrete processes occur, do show distinct peaks, associated to vacancy mobility, on top of a broad background signal, related to

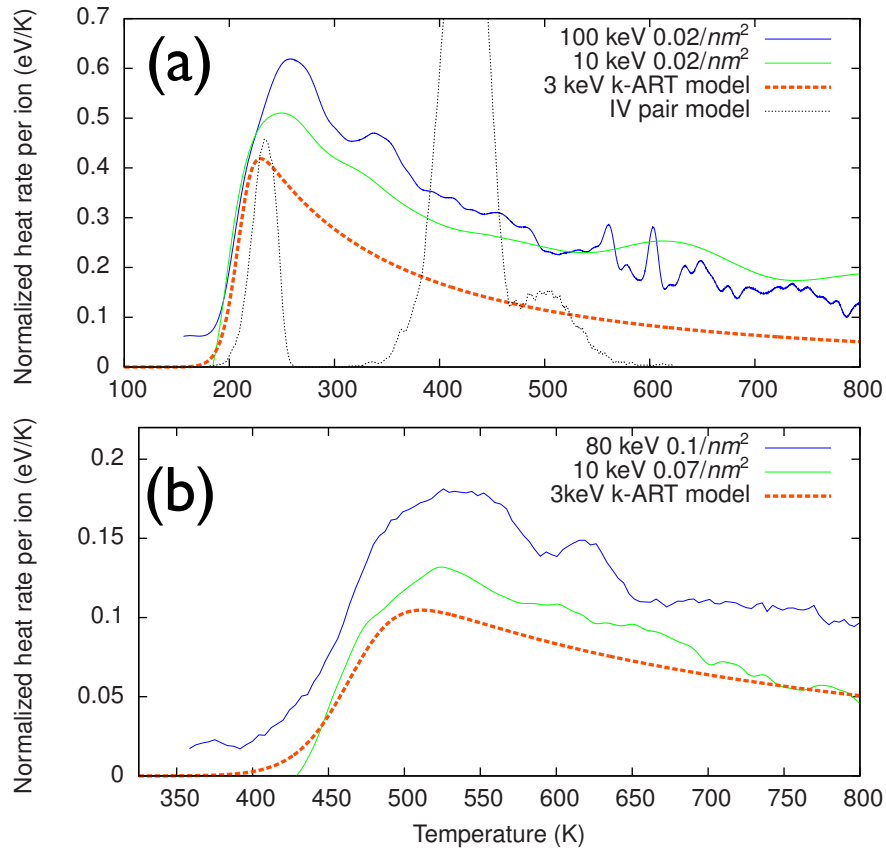


Figure 4.1 – Heat release as a function of temperature starting from (a) liquid nitrogen (LN) and (b) at room temperature. Solid lines: Experimental results ; the NC signals are divided by the number of implanted ions and scaled to 3 keV (see text). Dashed red lines: model derived from k-ART after 3-keV Si ion implantations. Dotted black curve: simulation based on the IV-pair model at LN temperature.

more complex processes [7].

We first compare experiments to the IV-pair model proposed by Marqués [111, 145] using as input the list of defects predicted by SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter, an ion transport simulation code based on the central potential, binary collision and random phase approximations) with an 80 keV implantation [209]. Defects are then evolved using lattice-based kinetic MC annealing during and after implantation with an activation energy E_{act} that depends on the number n of nearest neighbours in the “IV-pair” state [111]. The simulation involves a 30 s waiting period at the lowest temperature to account for the delay between the end of the implantation and the beginning of the

NC temperature scan. A typical result of our implementation of this model, with a displacement energy of 5 eV and at liquid nitrogen temperature, is presented in Fig. 4.1 (a) (dotted curve) with the signal scaled by 3/80 to compare to experiments and other models. The simulation shows an isolated peak at 230 K, associated with the annealing of isolated IV pairs ($n = 0$) associated with activation energy of 0.43 eV, followed by a series of peaks corresponding to the other activation energies ($n > 0$), and fails to reproduce experiments. Clearly, important relaxation mechanisms are missing from this lattice-based KMC model.

It could be argued that the energy released by the annealing of the IV pairs with different number of neighbours is not the same, especially in the case of isolated IV pairs, but this would only modify the amplitude of the peaks, not their shape. Using MD [153] instead of SRIM to determine the position of defects changes the distribution of the IV pairs in the initial population, producing a higher temperature tail in the case of more concentrated damage, but the shape of the experimental signal is not reproduced.

To attempt to better capture the complex relaxation between the various structures forming the disorder, we turn to the kinetic Activation-Relaxation Technique, k-ART, an off-lattice self-learning kinetic Monte Carlo method. K-ART couples ART nouveau for the event search with a topological analysis tool for the catalog building and with a kinetic Monte Carlo (KMC) algorithm for the time propagation [18, 46]. By performing an extensive search for saddle points and fully relaxing the relevant energy barriers before each event, k-ART is able to take into account short and long-range elastic effects. The topological analysis, performed with NAUTY [116], allows a stable and reliable management of events even for disordered and complex configurations such as vacancy diffusion in Fe [26] and relaxation in amorphous silicon [18].

We first inject a 3 keV Si atom into a 300 K 100 000-atom slab of Stillinger-Weber silicon with a Langevin bath as boundary condition perpendicular to the trajectory of the implanted atom, simulating the effect of a low-energy low-fluence ion implantation experiment. The cell is then relaxed using MD for one to ten ns. A 27 000-atom subpart of the cell containing the defects is then cut out and placed into a box with periodic boundary conditions along all direction, to eliminate surface effects. We generated three

independent samples following this procedure and then launched several 300 K k-ART simulations on each MD-produced cascade, simulating up to timescales of 1 s or more.

Energy evolution for the k-ART trajectories is shown in Fig. 4.2 (a). Each relaxation simulation shows a logarithmic time dependence over many orders of magnitude with a slope determined by the initial disordered configuration; independent k-ART simulations starting from the same initial model follow a similar relaxation pathway. Such logarithmic relation is similar to that observed in heat release and relaxation experiment in other complex systems such as polymer glasses [87]. After averaging over the various simulations, in order to reproduce experimental measures over a large number of cascades, we find a slightly curved but still logarithmic overall relaxation behavior for the system that is robust to the addition or subtraction of other runs (Fig. 4.2 (b)).

Before examining in more details the atomistic mechanisms leading to the macroscopic relaxation, we need to confirm that the simulation results reproduce the experimental data. For this, it is necessary to convert our fixed temperature results into constant-heating energy release. We consider an initial density of processes $n(E, t = 0)$ that can be activated by first order kinetics. The number of activated events with a barrier between E and $E + dE$ during the time interval between t and $t + dt$ is

$$dn(E, t)dEdt = -n(E, t)ve^{-E/kT}dEdt. \quad (4.1)$$

This equation can be solved at fixed (similar to the simulation) or increasing temperature (such as in NC scans).

Following the analysis of the accepted events, and in agreement with previous work [80], we assume that activated processes release a fixed amount of energy h_0 , independent of barrier height. A direct analysis of the microscopic events indicates that the effective $n(E, 0)$, which is kinetically determined, goes like $n(E, 0) \propto E^\mu$ with $-2.0 < \mu < -1.2$. To improve accuracy, we fit Eq. 4.1 to the averaged fixed temperature energy relaxation shown in Fig. 4.2 (b) and find that the event density per interval $\log(t)$ decreases with increasing time, in agreement with the direct estimation, and that $h_0n(t = 0) = 53 E^{-1.7}$. With this distribution, we compute the heat released under experimental conditions, in-

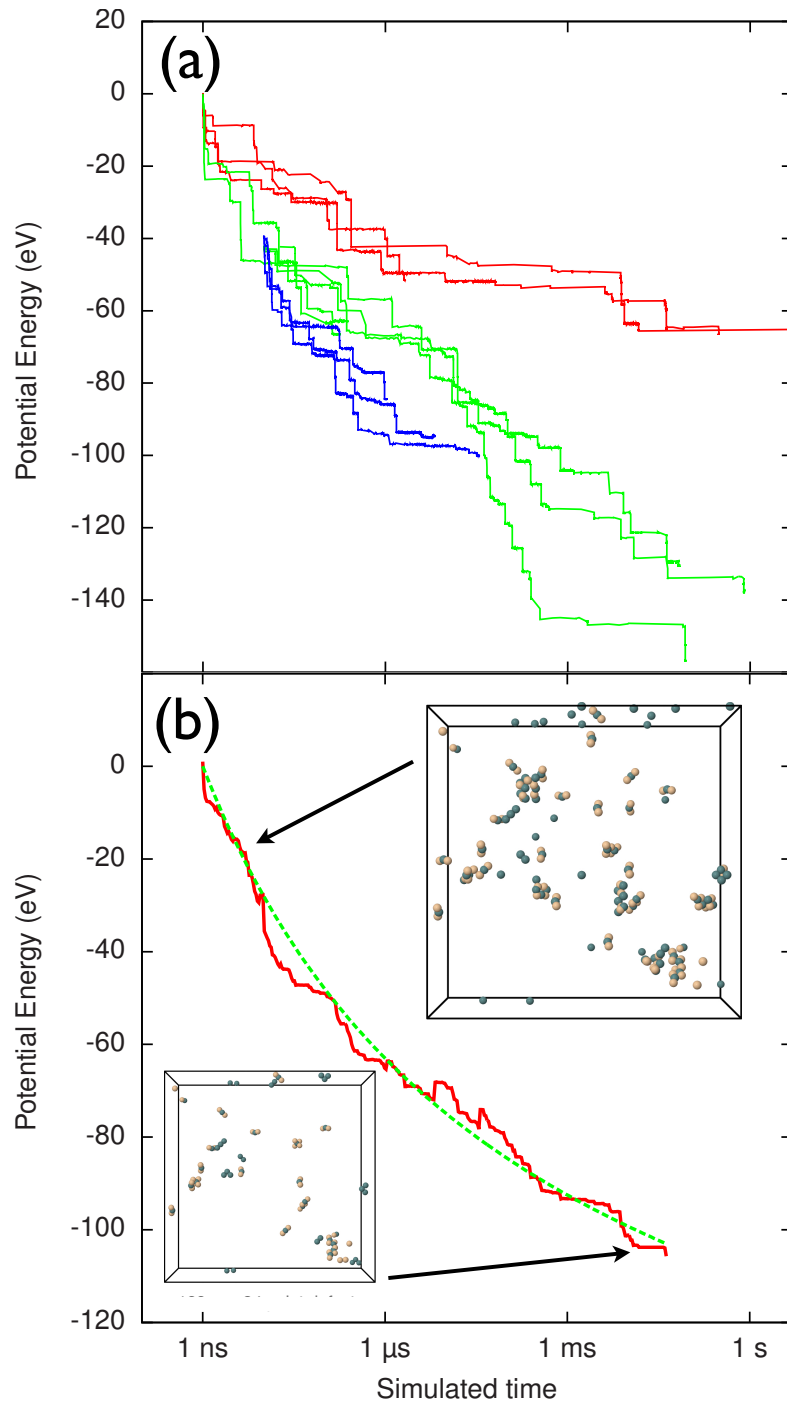


Figure 4.2 – (a) Energy evolution for k-ART simulations. The lines correspond to independent simulations starting from three different implantation runs. (b) Red solid line: Average of the curves in panel (a). Green dashed curve: Solution of Eq. 4.1 at $T = 300$ K. Insets: typical configurations of defects in a 27000-atoms system after a 10 ns MD run (upper-right panel ; there are 184 point defects) and after a 0.1 s k-ART simulation (lower-left panel ; there are 94 point defects). Interstitials are colored in beige and vacancies in blue.

cluding an initial annealing period of 30 s at the implantation temperature to reflect experimental conditions. Results are shown in Figs. 4.1 (a) and 4.1 (b). The agreement between simulation-derived energy release and experiments both at liquid nitrogen (LN) and room temperature (RT) is excellent, especially considering that the simulations are performed with an empirical potential.

The correspondence between simulations and experiments is non-trivial. A uniform density of process, $n(E, t = 0)$, for example would lead to a flat heat release such as that observed in higher implantation fluences [7] and *a*-Si [80, 82]. The origin of the exponent in the density of processes is therefore associated with a decrease in the number of available barriers as defects anneal, a behaviour that does not take place when amorphous pockets remain present. This decrease in complexity is observed in the microscopic evolution. After 1 ns following the implantation, before the k-ART simulations, the various models contain between 100 and 150 point defects (I or V) assembled into 20 to 30 clusters. Although these clusters vary in size from 1 to 30 point defects, most of them contain between 2 and 5 defects and are therefore better classified as defect complexes rather than amorphous pockets. After 1 ms to 1 s, the various simulations lead to a range of configurations that consist, typically, of small defect complexes, with 3 to 5 point defects, and only a few clusters. This is illustrated in the insets of Fig. 4.2 (b), that shows typical configurations after 10 ns and 0.1 s.

Structural information is not sufficient to explain the logarithmic relaxation. Figure 4.3(a) shows the energy barrier separating each state selected by k-ART, aggregated over the simulations that reached at least 10 μ s, as a function of time. Two features stand out. First, a quasi-continuous distribution of activated events is accessible in all time frames. Even after relaxing the system by several tens of eV, low-barrier events are still present and executed. Second, the maximum energy barrier for executed events increases logarithmically with time.

The quasi-continuous barrier distribution suggests that the system can be kinetically-limited by configurational entropy. Most of the low-energy barriers connect flickering states that do not lead to structural evolution. The logarithmically growing maximum energy barriers, for their part, indicate that the structural evolution is also energy-limited

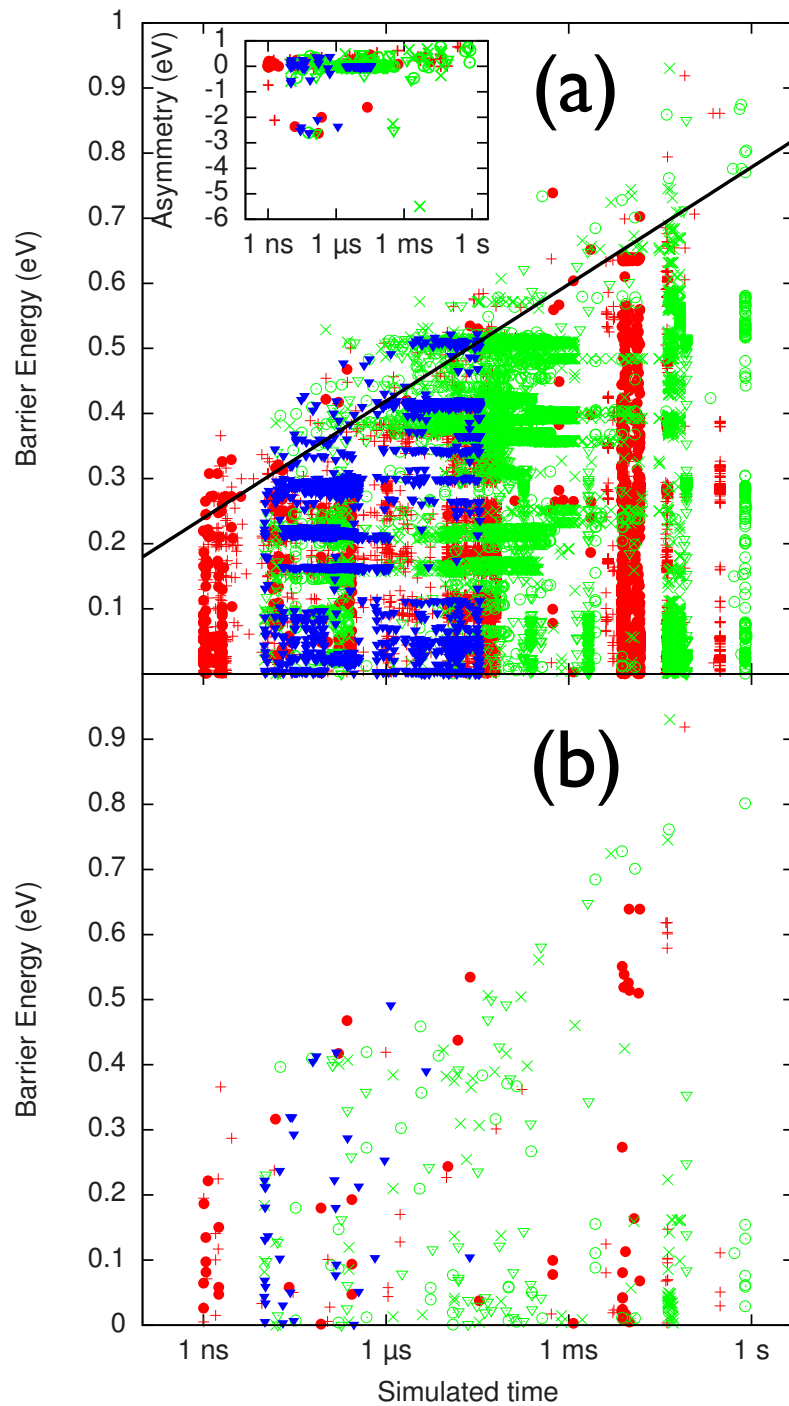


Figure 4.3 – (a) Energy barrier of all executed k-ART events. Points above the black line correspond to the 10 % highest energy barriers in each time-frame. Inset: the potential energy asymmetry (final energy minus initial energy) of the executed events with an energy barrier lying in the top 10 % of the barriers plotted in Fig. 4.3 (a) for each time-frame. (b) Energy barrier of the k-ART events that release at least 0.5 eV of heat.

and it is this interplay that generates a logarithmic energy decay.

The link between energy relaxation and kinetics is given by the high-energy barriers. The inset of Fig. 4.3 (a) shows the heat released by the events with an energy barrier above the 90th percentile, i.e. those above the straight line. These do not generally lead to large drops in potential energy and many even lead to a higher-energy state, in agreement with recent observations that the forward and reverse energy barriers are totally uncorrelated [80]; the energy barrier of events that lead directly to a significant relaxation are distributed evenly throughout all the selected events (Fig. 4.3 (b)). Our simulations indicate that the annealing of the implanted *c*-Si is not systematically kinetically limited by the relaxation events, but limited by events that allow the system to leave a region of the configurational space where the potential energy landscape is essentially flat to reach another region where a large drop in potential energy is accessible. It can be described as a two-step replenish and relax process that explains the logarithmic relaxation. High energy barrier events, which are mostly reconfiguration events, do not directly lead to a low-energy structure but rather unlock the system, open new low-energy pathways and replenish the basin of available energy-releasing events. These events are associated with an almost continuous and time-independent energy barrier distribution that reflects the complexity of the defects themselves and the impact of long-range elastic deformations.

4.5 acknowledgments

The authors are grateful to S. Roorda for fruitful discussion, to L. Godbout, X. Peraton and R. Gosselin for their excellent technical assistance, M. Skvarla and P. Infante of the Cornell Nanofabrication Facility, as well as M. H. Bernier and P. Vasseur of École Polytechnique de Montréal for their assistance with NC fabrication. We thank Calcul Québec for generous allocation of computer resources. This work benefited from the financial support of NanoQuébec, the Fonds québécois de recherche sur la nature et les technologies, the Natural Science and Engineering Research council of Canada and the Canada Research Chair Foundation. The K-ART software package can be obtained via NM.

CHAPITRE 5

CARACTÉRISATION DES MÉCANISMES DE RELAXATION POST-IMPLANTATION DANS LE C-SI

Au chapitre précédent, nous avons présenté une application d'ART-cinétique à l'implantation ionique du silicium cristallin et formulé un nouveau modèle de relaxation, le "Replenish-and-Relax" (réinitialisation et relaxation). Dans l'article qui suit, nous analysons davantage ce jeu de donnée et mettons ces conclusions dans le contexte de la littérature scientifique à ce sujet.

Ma contribution à l'article, soumis à Physical Review B, est majeure. J'ai lancé et analysé toutes les simulations par ART-cinétique et rédigé l'ensemble de l'article, qui fut révisé par mon co-auteur.

5.1 Résumé

À l'aide de la technique de l'activation et de la relaxation cinétique (ART-cinétique), nous caractérisons les mécanismes de relaxation structurelle du silicium cristallin où sont implantés des ions de silicium à 3 keV, sur des plages de temps couvrant 11 ordres de grandeurs, incluant les dynamiques moléculaires qui servent de paramètres d'entrée au code. Premièrement, nous présentons les régimes qui contrôlent l'évolution temporelle des défauts structuraux. Deuxièmement, nous analysons les mécanismes de relaxation atomistiques simulés à ART-cinétique. Troisièmement, nous montrons que les barrières d'énergie potentielle des événements activés ainsi que l'entropie configurationnelle limitent le système à une relaxation logarithmique. Quatrièmement, nous présentons une description analytique de nos résultats. Enfin, nous discutons des implications de nos résultats, notamment à l'effet que sur la plupart des plages temporelles, la relaxation n'est pas tributaire de la cinétique de poches amorphes, mais plutôt de celle associée aux interactions élastiques entre défauts ponctuels et petits complexes de défauts.

5.2 Auteurs

Laurent Karim Béland et Normand Mousseau

5.3 Abstract

Using the kinetic Activation Relaxation Technique (kART), we characterize the structural relaxation mechanisms in self-implanted crystalline silicon bombarded at 3 keV over 11 orders of magnitudes of time, including molecular dynamics simulations that serve as input. First, we present the regimes that control the time-evolution of structural defects. Second, we analyze the atomistic relaxation mechanisms that were simulated by kART. Third, we show that both the energy barrier of activated events and configurational entropy play a role in limiting the rate of relaxation. Fourth, we present an analytical description of our results. Finally, we discuss the implication of our results, notably that the relaxation over most timescales is not driven by amorphous clusters, but rather by elastic effects caused by the interaction of point defects and small defect complexes.

5.4 Introduction

The time-evolution of atomistic structures in ion-implanted materials is a problem with important technological [91, 178] and fundamental implications [70, 144]. Particularly, this evolution in keV ion-implanted crystalline silicon (*c*-Si) plays a role in micro-electronic device fabrication [166] and can provide important insights about amorphization [7, 147].

Many numerical studies of this system were performed through the years, significantly increasing our microscopic understanding of the accumulation, thermodynamics, and kinetics of damaged and amorphous structures in ion-implanted Si. For instance, Caturla *et al.* [30] have studied, with molecular dynamics (MD), 5 keV and 15 keV implantations of As and Pt in *c*-Si, with simulation reaching 0.5 ns. They observe amorphous pockets that recrystallize, with a barrier that grows with the amorphous pocket size. Jaraiz *et al.* [75], using a code based on Monte Carlo diffusion, coupled to a binary

collision approximation simulator, studied 40 keV self-implantation and annealing of Si at 1088 K, and found excess self-interstitial densities in good agreement with experimental data in the 10 s range. Hensel and Urbassek [68] found that 10-100 eV implantation of Ar in Si is sufficient to induce long-lasting (over a day at room temperature) defects, although they do not show 5- and 7-rings typical of amorphous regions. Norlund *et al.* [135] performed 2 ns MD simulations, initialized at 0K and rapidly quenched, of 0.5 to 10 keV Si self-implantations. They showed that about 50% of point defects (at 5 keV) aggregate in clusters of less than 6 defects (including isolated point defects). Extended amorphouslike pockets (more than 20 defects) are not present in the majority of the final states of their runs.

Near the turn of the century, Tang *et al.* [183] performed tight-binding MD simulations of the annihilation of isolated self-interstitials and vacancies in *c*-Si and observed a metastable configuration, analogous to the Wooten-Winer-Weaire [205] bond-defect. Further MD characterizations by Marques *et al.* [111] of these IV-pairs demonstrated that accumulation of these pairs led to increasingly stable clusters with an amorphous topology. They performed lattice-based kMC simulations centering on IV-pairs diffusion and recombination described by a binary approximation simulator, and predicted the presence and stability of amorphous zones in implanted *c*-Si in good agreement with experiments.

More recently, Foiles [52], performed a detailed analysis of the damage created by 10 ps NVE MD simulations initialized at room temperature of 25 eV to 25 keV Si self-implantations, observing that about two third of the point defects created by the damage cascade are not surrounded by an amorphous local topology at 5 keV. Pothier *et al.* [153], ran 1 ns MD simulations of 3 keV Si self-implantation and annealing at room temperature. They found that the potential energy drops in steps, associated with the coordinated recrystallization of several tens of atoms, and found that implantation of α -Si shares several similar feature with that of *c*-Si. Finally, Borodin [24] performed 5 ns MD simulations of keV Si self-implantation at 1000 K, observing that damaged defective clusters rapidly transform into simpler complexes and point defects.

In the past year [19], state-of-the-art atomistic simulations have permitted to observe,

with atomistic detail, damage evolution on time-scale which permit comparison to experiments (on the order of a second, at room temperature). Indeed, we show, using the kinetic Activation-Relaxation Technique (kART) [18, 46], an off-lattice, self-learning kinetic Monte Carlo (kMC) algorithm, that it is possible to simulate fully the annealing of 3 keV Si self-implantation on time-scales surpassing 1 s [130], with results coherent with nanocalorimetry experiments [19]. The relaxation is logarithmic, with limiting activated events whose barriers grow as time evolves. We also showed that the kinetics can be explained by a two-step “replenish and relax” model. The rate-limiting activated events “unlock” the system, “replenishing” the local energy landscape with heat-releasing events (with a uniform distribution of activation energy barriers), which is necessary for relaxation.

In this article, we characterize the atomistic details of this system. Firstly, we investigate the regimes that appear during the time-evolution of structural defects. Secondly, we present the atomistic relaxation mechanisms that were simulated by kART. Thirdly, we characterize the nature of the limitations to relaxation rates. Fourthly, we present an analytical account of our results. Finally, we discuss the physical significance of these results.

5.5 Methodology

Ion-implanted silicon is characterized by the presence of highly-defective regions associated with atoms in off-lattice positions and related through long-range elastic stress-fields. Its time evolution has been studied extensively using molecular dynamics [24, 30, 52, 68, 75, 153]. Due to computing costs associated with this technique, simulated time scales have been limited to 10 to 100 ns, sampling only the very onset of relaxation at room temperature [153], or involving annealing at high temperatures [24]. Longer simulations were reached using standard lattice-based KMC methods [75, 111]. However, these impose two major approximations to allow the construction of a preliminary catalog: a lattice-based description, that restricts seriously atomic positions and, at best, a continuum description of elastic deformations [7, 144]. These uncontrolled restrictions

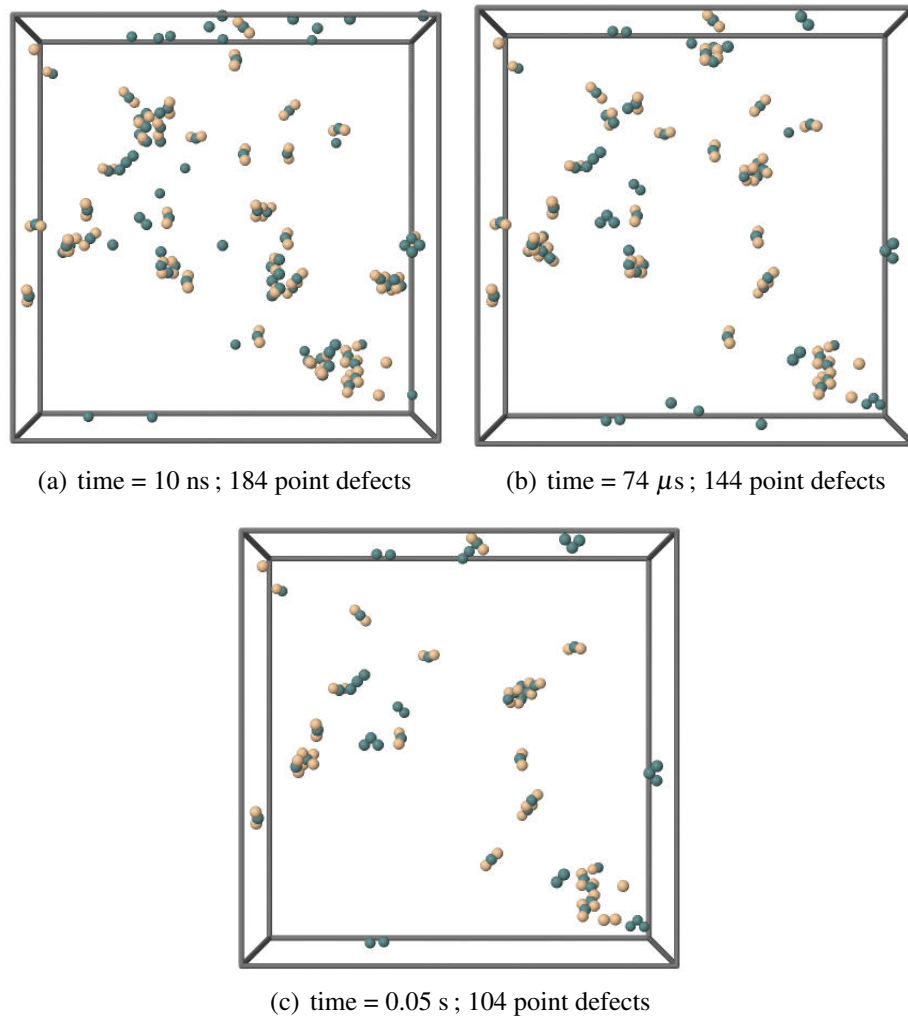


Figure 5.1 – Illustration of point defects for typical configurations in a 27000-atoms system after different annealing times, for the same simulation, indicated in the sub-captions, along with the number of point defects in each illustration. Interstitials are colored in beige and vacancies in blue.

leave some questions as to the accuracy of these approaches, particularly regarding the local relaxation [19]. The kinetic Activation-Relaxation Technique (k-ART) lifts these limitations by removing the lattice requirements, fully incorporating short and long range elastic effects and building the event catalog on-the-fly.

KART uses the topology of the local environment surrounding each atom to classify configurations, with the help of the extensive NAUTY package [116]. For generating new events and reconstructing old ones, it implements the Activation Relaxation Technique (ART *nouveau* or ARTn [103, 105]). ARTn is a very efficient open-ended searching algorithm for transition states that allows the identification of new events as the system evolves. kART was used with success to predict the structural evolution of vacancies in iron [26], the structural relaxation of amorphous silicon [77, 78, 130], the kinetics of point defects in *c*-Si [18] and the measured heat-release of ion-implanted *c*-Si in nanocalorimetry experiments [19]. More details can be found in Refs. [18, 77].

Three independently ion-implanted Stillinger-Weber silicon [180] models are prepared by implanting a 3-keV Si atom in a 120,000-atom slab and relaxing at 300 K for 1 to 10 ns using molecular dynamics (MD), following the procedure described in Ref. [153]. A 27,000 cubic-box containing the cascade-damage for each model is then removed from the slab and simulated, with periodic-boundary conditions, using kART. In total, 11 kART simulations are run from these three models for times ranging from 1μ to more than 1 s.

The final timescale is determined by the nature of the low-energy barrier states in each model. Indeed, KMC simulations are limited by the presence of low-energy non-diffusive barriers that consume the computer time without leading to structural evolution. In order to handle these so-called flickering states, or flickers, kART uses the auto-constructing basin mean-rate method (bac-MRM) [18], based on the mean-rate method proposed by Puchala *et al.* [154]. Successive flickering states are collected into a single basin, separated by a defined maximum energy barrier or energy threshold. As the bac-MRM finds a new flicker, it creates a basin or adds it to an existing one. This basin is formally treated as a single minimum with the exit probability transitions computed analytically. Such approach allows for a very efficient handling of flickers into kART.

Other mechanisms also slow down the dynamics. This is the case of the one-dimension fast “2I+IV” defect complex diffusion, associated with a 0.32 eV barrier and first observed by Marqués *et al.* [112]. The shortest kART simulations are all characterized by the presence of a high number of these fast-diffusers that go round the box along the (111)-axis without ever encountering a defect on which to anneal. Since these weakly interacting diffusers do not play a particular role in structural relaxation (other than diffusing matter), we focus the results section on the 6 simulations that reach and exceeded the 10 μ s timescale.

In order to analyze these processes, we identify point defects using a criterium loosely based on Lindemann spheres [68, 98]. All atoms near their perfect lattice positions, i.e. if the distance between their position and the lattice position is smaller than 0.5 Å, are considered as on-lattice. Atoms displaced by a larger distance are considered as self-interstitials. Unmatched atoms on the perfect lattice are considered to be vacancies. The positions of these point defects for typical configurations are illustrated in Fig. 5.1.

We analyze point defect clusters and complexes with the Hoshen-Kopelman algorithm [73]. We include single point defects and point defect complexes when computing the number of clusters and average cluster size.

5.6 Results

Figure 5.2 shows the evolution of the relative energy as a function of time for the 11 kART simulations started from three different ion-implantation processes. They indicate that, for a given cascade, relaxation is close to logarithmic even though a small curvature can be observed when the data is averaged (Fig. 5.3). With detailed information about the microscopic events leading to this long-time behavior, it is possible to understand the origin of the relatively common logarithmic relaxation [5, 87, 117, 168]. Logarithmic relaxation in this system is also observed in MD simulations [153], which serve as an input to our computations. In total, logarithmic relaxation lasts for at least 11 orders of magnitude of time.

Visual inspection of the system at 1 ns, as illustrated in Fig. 5.1 indicates that most

large defect clusters (i.e. the so-called "amorphous pockets") are already annihilated, as described in Ref. [153]. Most of the defects are either alone or aggregated in small complexes. Indeed, the average defect cluster size, including point defects, is of 5 defects, which is not coherent with an "amorphous pockets" description. Visual inspection at 74 μs in Fig. 5.1 leaves no room for ambiguity to the fact that no amorphous clusters are left. Nevertheless, logarithmic relaxation continues.

5.6.1 Evolution of structural defects

We present two descriptions of the collective and atomistic behavior of point defects. We first look at the collective regimes that lead to relaxation in individual simulations. We then look at the collective regimes that control the aggregate structural relaxation in many simulations (which is comparable to simultaneous ion implantations in non-overlapping volumes, as in low-fluence ion-bombardment). For simplicity, we classify this time-evolution into three regimes. If the average defect cluster (or complex) size increase, with no change in the number of defects, the system is aggregating defects. If the number of defects and the average cluster size both increase, the system is experiencing reconfiguration. If the number of point defects decreases, the system is annihilating (or recombining) point defects.

We illustrate the collective behavior of point defects in individual kART runs in Figure 5.4. It shows the time evolution of both the total number of point defects and the average cluster size in a 1 s (top panel) simulation and a 0.066 s simulation (lower panel).

The top panel is associated with the run plotted as the red line that crosses 1 s in Fig. 5.2. The potential energy relaxation, as seen in Fig. 5.2, is unevenly distributed across time-intervals. There are some very steep cliffs in the time-evolution of the potential energy, separated by long periods of time with little structural relaxation. The evolution of the number of point defects and the size of clusters exhibits a similar behavior. We see a large decrease in the number of defects, cluster size and potential energy between 1 and 2 ns, followed by a small increase in both the number of defects and cluster size between 2 and 15 ns, which corresponds to a reconfiguration regime, which does not

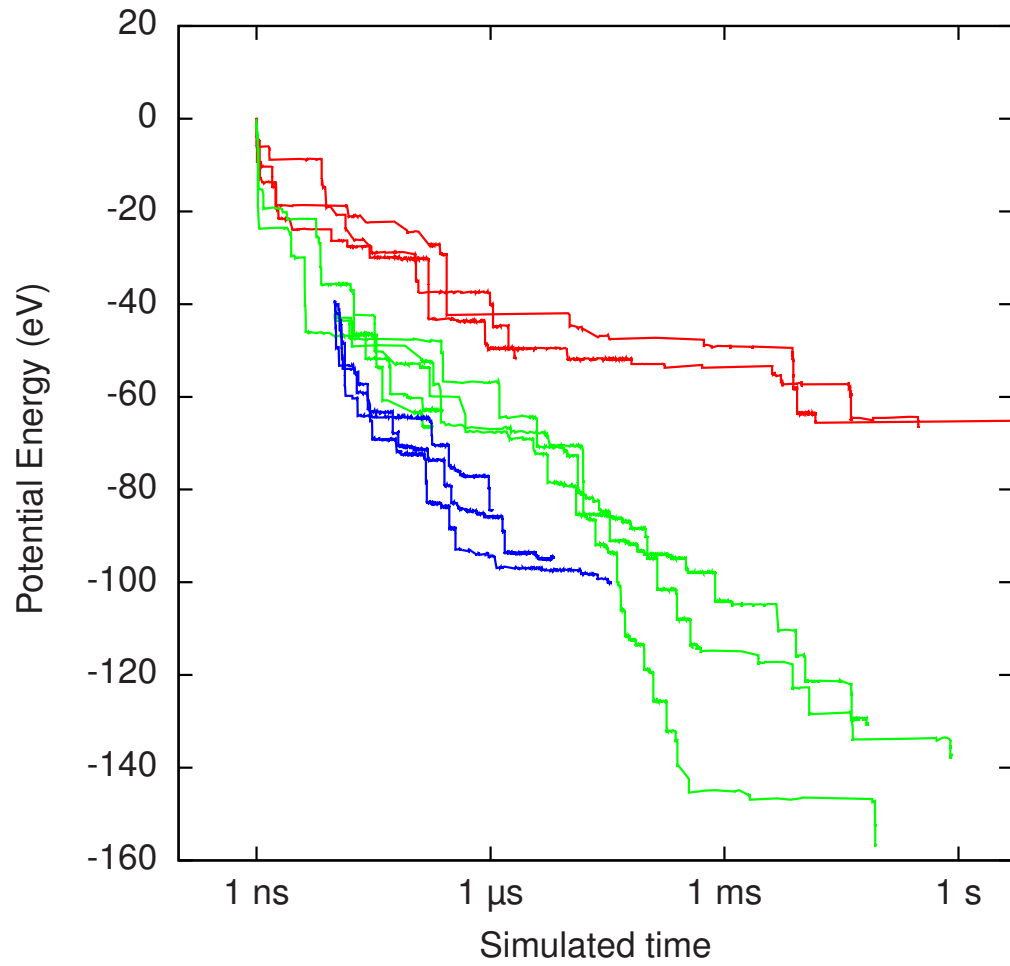


Figure 5.2 – Time-evolution of potential energy for kART simulations. The lines correspond to independent simulations starting from three different implantation runs.

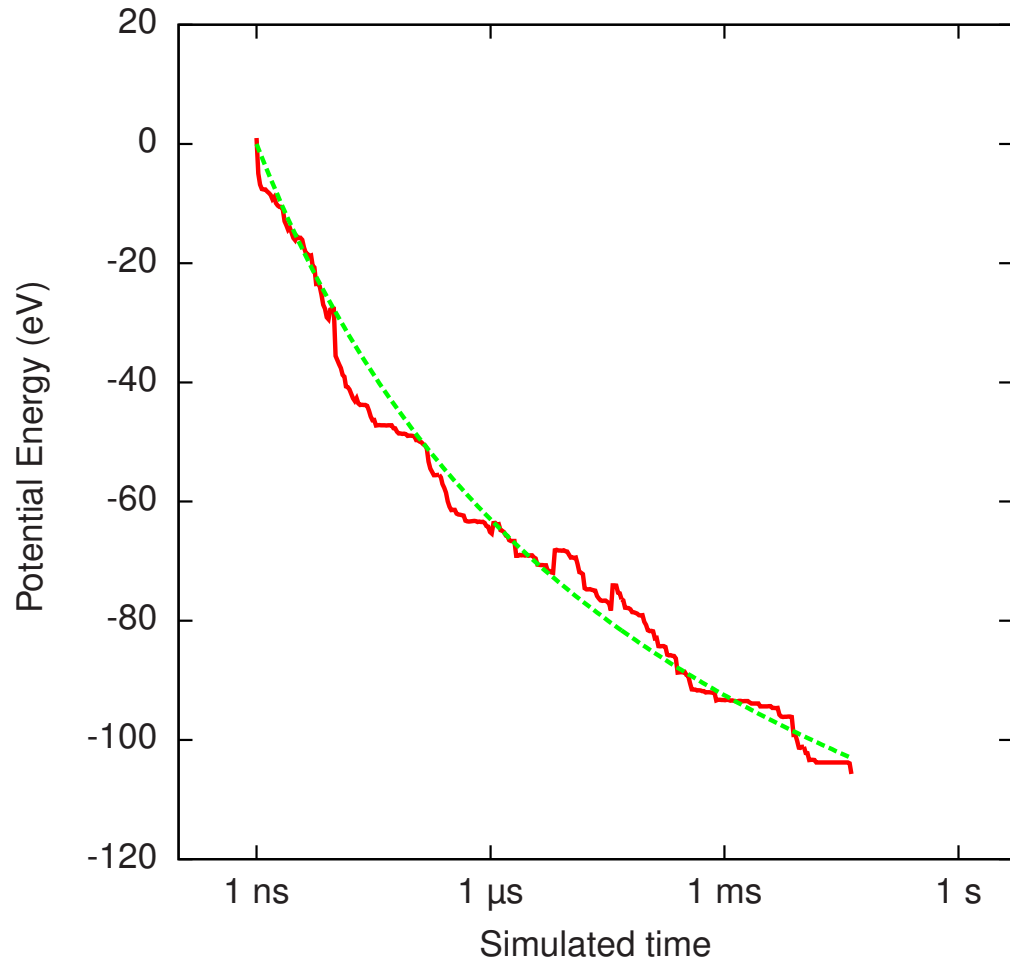


Figure 5.3 – Red solid line: The potential energy of our simulations, averaged over the lines plotted in Fig. 5.2. Green dashed line: Solution of 5.1 at $T=300\text{K}$, with $h(E_b)n(E_b, t=0) = 53E_b^{-1.7}$

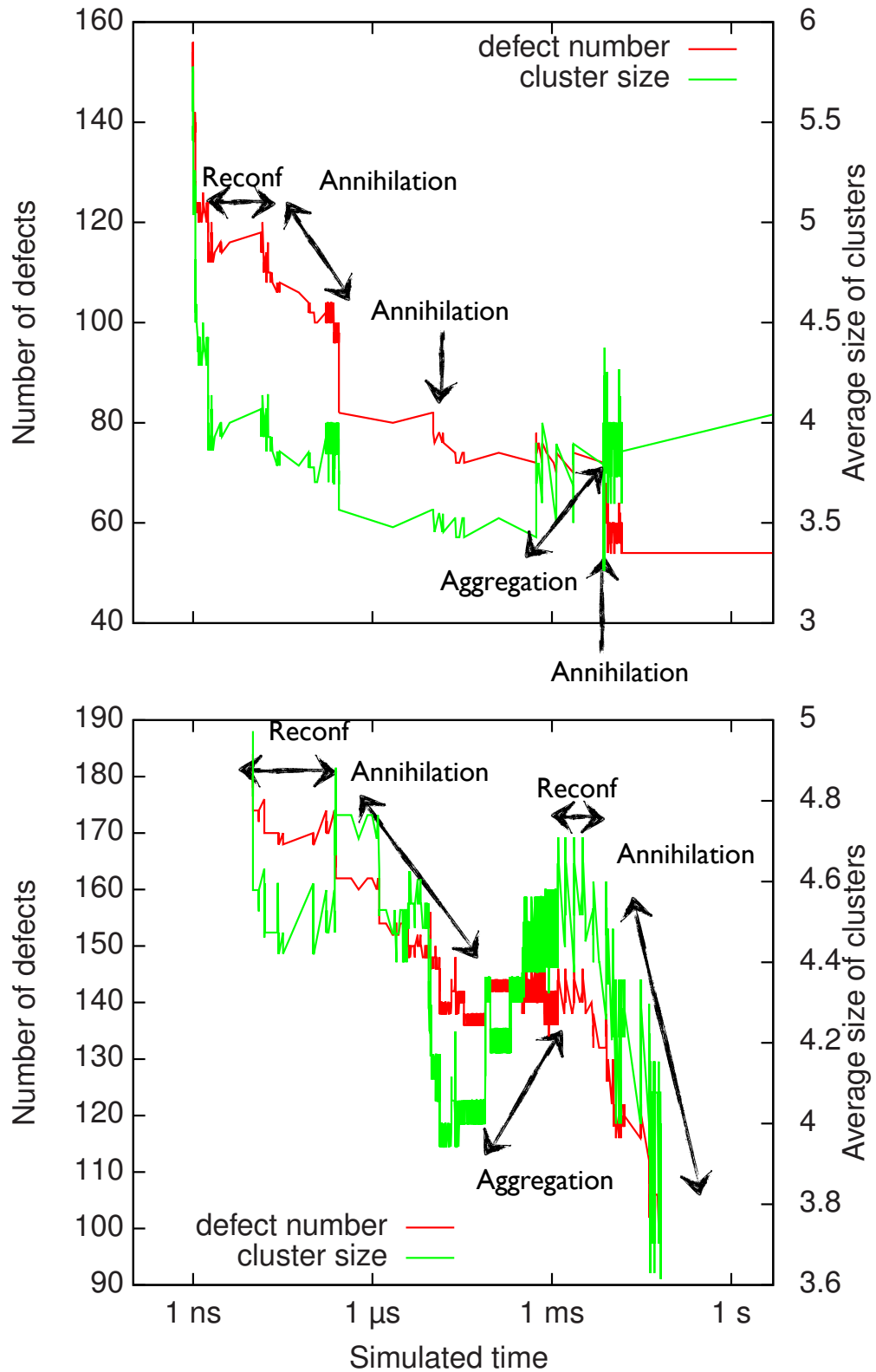


Figure 5.4 – The time evolution of the total number of point defects (in red, left scale) and the average defect cluster size (in green, right scale) in two independent simulations. The relaxation undergoes a number of recombination, aggregation and reconfiguration regimes.

contribute to potential energy relaxation. Between 15 and 275 ns, and between 10 and 36 μ s we witness defect annihilation and a decrease in the potential energy. From 0.5 ms to 7.5 ms, we witness an increase in average cluster size, a constant number of defects and a 4.5 eV decrease in potential energy, which corresponds to an aggregation regime. We observe two final recombination events at 7.5 ms and 8.5 ms.

In the bottom panel of Fig. 5.4, we plot the same quantities as in the top panel, for the kART run illustrated as the green line in Fig. 5.2 with the final potential energy value is -131 eV at 66 ms. The decrease in potential energy is spread out much more evenly across time-intervals than in the run illustrated in the top panel of Fig. 5.4. Also, we observe more contrasted and long-lasting regimes of reconfiguration, aggregation and recombination (annihilation) of point defects.

At short times, below about 100 ns, reconfiguration events dominate as the average cluster size and number of point defects are stable. The potential energy declines by less than 1 eV. After 100 ns, defects annihilate steadily before reaching a plateau, at 100 μ s, leading to a drop in cluster size. As these small clusters are mobile, we observe complex rearrangements between 100 μ s and 4 ms that lead to a sharp increase in the average cluster size from 4 to 4.7, while keeping the defect number constant, and corresponding to an aggregation phase. In the last phase, lasting to the end of the simulation at 100 ms, both the number of defects and cluster size decrease, in a collective behavior.

Second, we characterize the aggregate behavior of point defects by plotting the average cluster size and the average total number of defects for all kART runs in the panels of Fig. 5.5, with the average potential serving as an indication of the overall relaxation level. In the top panel, we see that the number of defects decreases monotonically (a few discontinuities are associated with the fact that not all simulations are the same length in time). The potential energy and the number of defects follow a similar trend indicates that defect annihilation dominates the energy release. In the lower panel, the average size of point defect clusters decreases mostly monotonically until about 100 μ s. After a relatively long plateau, the average cluster size increase rapidly around 1 ms. This increase is not an artifact of some simulations ending abruptly. The correlation between the decrease in cluster size and the potential energy is not as remarkable as the correlation

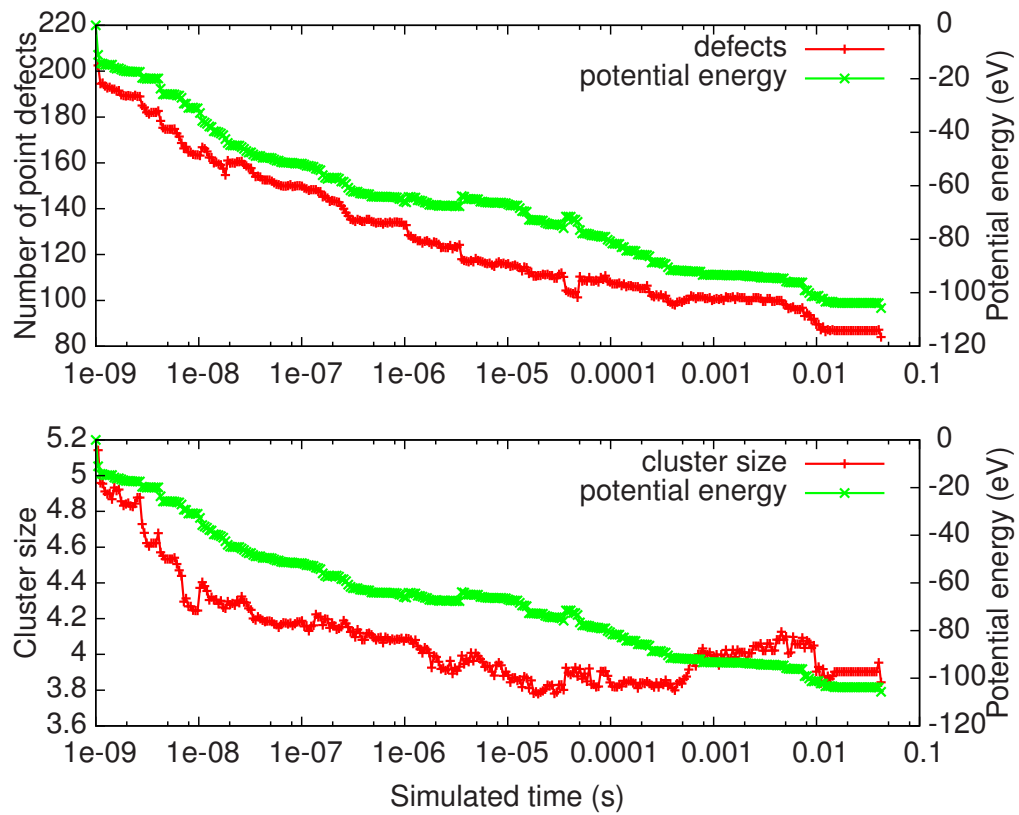


Figure 5.5 – Top: the number of point defects, averaged over all simulations. The averaged potential energy is plotted as an indicator of the degree of structural relaxation. Bottom: The size of defect clusters and complexes, averaged over all simulations. The averaged potential energy is plotted as an indicator of the degree of structural relaxation.

between the number of point defects and potential energy. This indicates that aggregation does not play a role as important as annihilation in heat release, a point further discussed later on in the section. Overall, the aggregate behavior of cluster size is quite different from the behavior of individual cascades. Indeed, Fig. 5.4 shows that the cluster size of an individual cascade can exhibit large variations, which is not the case in aggregate. Finally, the bump in cluster size from 0.3 ms to 100 ms is associated with a plateau in the number of point defects and a cluster reorganisation leading to a slow energy relaxation. Thus, some of the overall behavior is linked with specific timescale and not simply the details of the initial configuration.

5.6.2 Relaxation events

In this section, we examine the contribution of individual events to energy relaxation and the atomistic changes brought by each individual event. These correspond to the abrupt changes in potential energy show in the top panel of Fig. 5.2. We aggregated events that were separated by less than 1 ps. Only events with heat release of 0.5 eV or more were accounted for after aggregation. This is to prevent taking into account oscillations of an amplitude smaller than 0.5 eV, which are common for $t > 10 \mu s$.

For simplicity, these atomistic events are classified as in the previous section : recombination (or annihilation) events, aggregation events, and reconstruction events. For example, recombination events occur both in small clusters and in point defect complexes such as the well known, but not experimentally observed, I-V pair [146, 183]. It is important to note that while we classify energy relaxation events using the same three names as the regimes of structural time-evolution of defects, heat releasing events of all classes happen during any structural evolution regime. For instance, the aggregation regime in the bottom panel of Fig. 5.4 is in fact a succession of atomistic annihilation and reconfiguration events that result in an increasing average cluster size and a constant number of defects.

Fig. 5.6 shows the energy released by each individual event in all the simulations. They are plotted in the left panel as a function of the activation barrier height and colored as a function of their classification. They are plotted in the right panel as a function

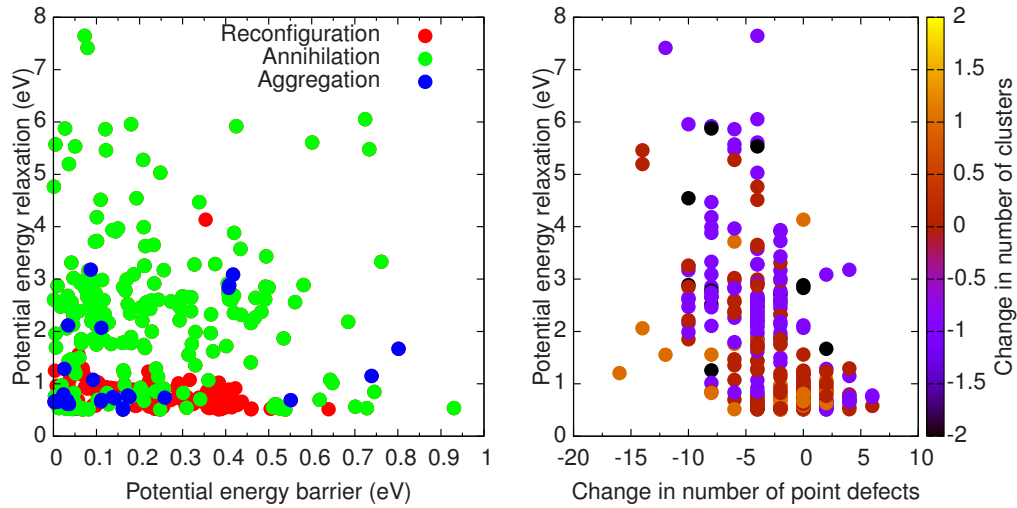


Figure 5.6 – Left: Heat release as a function of activation barrier height for each event releasing more than 0.5 eV, aggregated over all kART runs. The color indicates the type of relaxation event. Right: Heat release as a function of the change in the number of point defects for each event releasing more than 0.5 eV, aggregated over all kART runs. The coloring indicates the change in the number of clusters caused by the relaxation event.

of the change in the number of point defects, colored as a function of the change in the number clusters. We observed 350 exothermic events in total. There is no clear relationship between the activation barrier height and the heat released by each event, in agreement with Ref. [80].

142 (41%) events conserve or increase the number of point defects (i.e. reconfiguration or aggregation events), releasing no more than 4.2 eV (120 of these events release less than 1.2 eV). 83 of these keep the number of clusters constant (reconfiguration), 27 increase it (reconfiguration), and 32 decrease it (aggregation). 208 (59%) events decreased the number of point defects (i.e. recombination); 106 of these events decrease the number of clusters, 85 keep the number of clusters constant, while 17 increase the number of clusters. 97 of the recombination events involve the annihilation of 4 point defects, such as the IV-pair. In the absence of other nearby defects, we report an energy barrier to bond defect recombination in agreement with the literature (0.43 eV). Accumulation of these bond defects does not necessarily lead to the higher recombination barrier postulated by nucleation theory, it depends rather on the precise orientation of the defect cluster

at hand. The effect can increase, decrease, or have no impact on the stability of the bond defect, as is seen in the left panel of Fig. 5.6. Indeed, the annihilation events, shown in green, display a wide range of potential energy barriers.

In total, aggregation accounts for 9 % of exothermic events and 6 % of heat release, reconfigurations for 31 % of exothermic events and 15 % of heat release ; and recombination for 59 % of events and 79 % of heat release.

5.6.3 Rate-limiting processes

The structural relaxation of implanted *c*-Si is logarithmic, which means that relaxation becomes increasingly kinetically limited as time progresses. There are two main classes of kinetic limitations. The first is the presence of rate-limiting activated processes with increasingly high barriers. As shown in the previous account of our computations [19], such events do take place in our simulations, and are necessary to the unlock of the system, replenishing the basin of heat-releasing events in the local energy landscape. The second class of kinetic limitation is related to configurational entropy. In this case, a great number of configurations are accessible to the system, with only a small portion of this configurational space leading to relaxation. The system will thus spend a significant amount of time exploring these states, without any heat release. This entropy will reduce the rate of relaxation, as would an activated event with a high barrier.

As shown in Fig. 5.8, for any time-interval, the energy barriers for the realized event are distributed quasi-continuously, with no specific value standing out in spite of the overall crystalline nature of the system. While activated events with the largest energy-barriers in each time-frame are candidates as kinetically-limiting event, the continuous spectrum suggests a role for configurational entropy.

In order to account for both classes of kinetic limitations, we compute the proportion of total simulated time accounted for by the events with barriers that lie in the top 10 % of the barriers executed in a small interval on a logarithmic scale as the simulations progress in time. These proportions are illustrated in Fig. 5.7, for all simulations that reached 10 μ s. We also plot the average as a thick black line. The top 10 % events account for 30 to 90 % of the simulated clock as runs progress. The trend is U-shaped, with maxima near

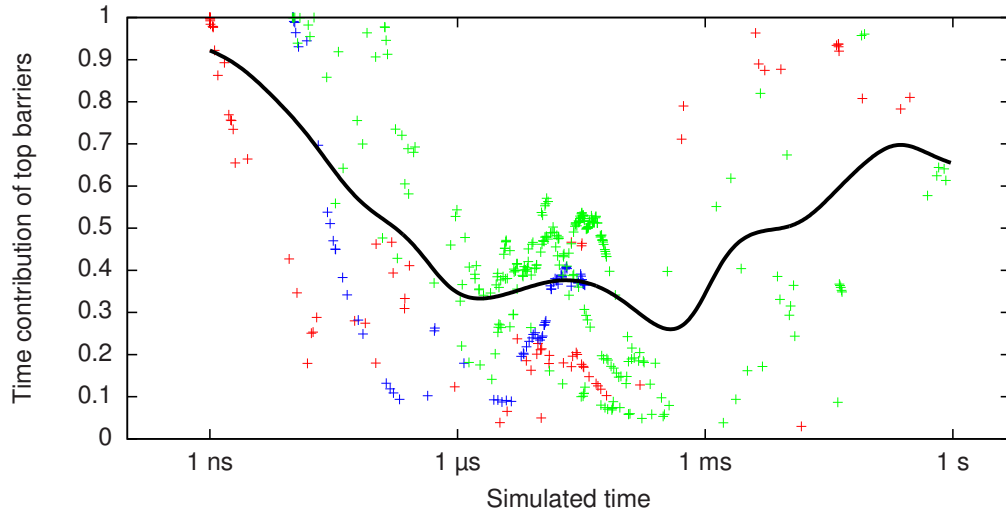


Figure 5.7 – Proportion of total simulated time accounted for by the events with barriers that lie in the top 10 % of the barriers executed in a small $\log(t)$ interval. The different points are from different simulations. The thick black line is an average.

1 ns and 0.1 s. The minimum is reached between 1 μ s and 1 ms. Thus, configurational entropy seems to be very significant between 1 μ s and 1 ms. These are the characteristic times for the diffusion of mono-vacancies, depending on the strain exerted on them by various defect complexes, which means a large configurational space is locally available to the system. In the other time domains, the system is mostly limited by rare activated events, which are necessary to unlock and replenish the energy landscape.

5.6.4 A continuum model for energy relaxation

Fig. 5.2 shows the potential energy of all the kART runs as a function of time. The logarithmic decay is observable in each run. This type of decay is coherent with the long-tailed heat release measured by nanocalorimetry [7, 19, 121, 165]. We consider activated processes with an initial density of processes $n(E_b, t = 0)$ that are activated by first order kinetics, that each release $h(E_b)$ heat, where E_b is the activated event's effective potential energy barrier. Events with a given E_b have a should be described by a Poisson process [121]. The heat released between E_b and $E_b + dE_b$ during the time interval between t and

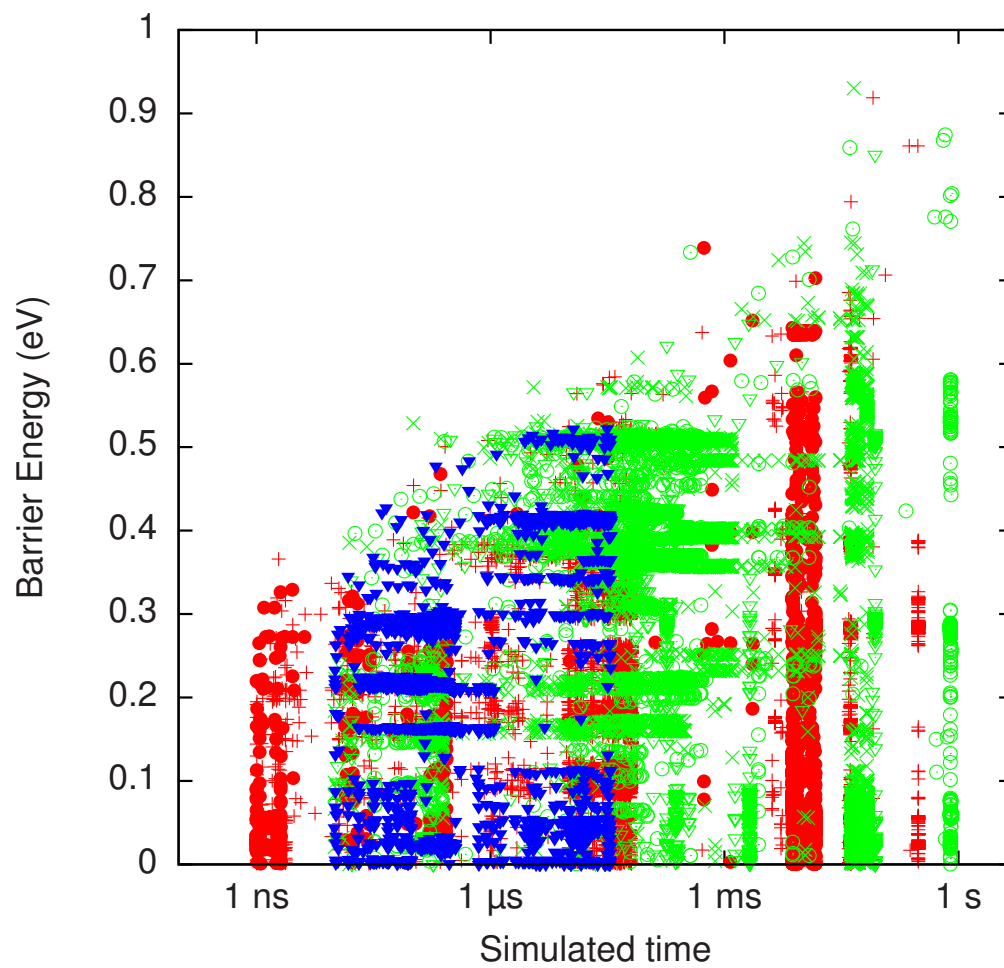


Figure 5.8 – The potential energy barrier of activated events during kART runs. The color of the points indicate the corresponding runs in Fig. 5.2.

$t + dt$ is then written as

$$h(E_b)(dn(E_b, t)dE_b dt = -h(E_b)n(E_b, t)\nu e^{-E_b/kT}dE_b dt. \quad (5.1)$$

By solving this equation at fixed or increasing temperatures, we can model constant temperature or temperature-dependent signals. If $h(E_b, t = 0)n(E_b)$ varies slowly, solving the equation at fixed temperature results in logarithmic decay of the potential energy, with $-h(E_b)n(E_b, t = 0)$ as the slope of the potential energy with regards to log-time [164, 165]. When solved with a constant increasing temperatures, this slope determines the heat release measured by nanocalorimetry at temperature T_{E_b} corresponding to the characteristic E_b , following Arrhenius dependance. A proper description of $h(E_b)$ and $n(E_b, t = 0)$ is thus crucial to properly compare simulations and experiments.

To quantify the contribution of $h(E_b)$ and $n(E_b, t = 0)$, we identify individual heat-releasing events in each simulation. As explained in the previous section, we take into account all events that generate more than 0.5 eV of heat. The event density evolution is equivalent to $n(E_b, t = 0)$ and its heat release can then be computed.

Fig. 5.9 illustrates the observe behavior averaged over our runs. The data were obtained by binning the results of all the simulations into regular $\log(t)$ intervals. The results, drawn with red crosses, is noisy but show a clear trend that is most evident with a rolling average over 10 points. The heat release oscillates around a constant value of 1.7 eV but remains time independent. We infer that relaxation events emit a random amount of heat, with a distribution centered around h_0 , a constant independent of E_b . This is in agreement with computations by Kallel *et al.* in *a*-Si [80], that do not observe correlation between barrier height and heat release of activated events. The event density, however, decreases over time, more rapidly in first nanoseconds and slowing down afterwards: the rolling average (green line) is 6.2 events per $\log(t)$ at $t=1.2$ ns falling to 2.5 events per $\log(t)$ at $t=20$ ns and 0.96 events per $\log(t)$ at $t = 0.027$ s.

Equation 5.1 can thus be solve posing $h(E_b) = h_0 = 1.7\text{eV}$ and $n(E_b, t = 0) = n_0 E_b^\mu$, fitting the exponent μ and the constant n_0 so to describe the potential energy of our kART runs, averaged over all 11 simulations, as plotted in Fig. 5.3. $\mu = -1.7$ and $h_0 n_0 = 53$

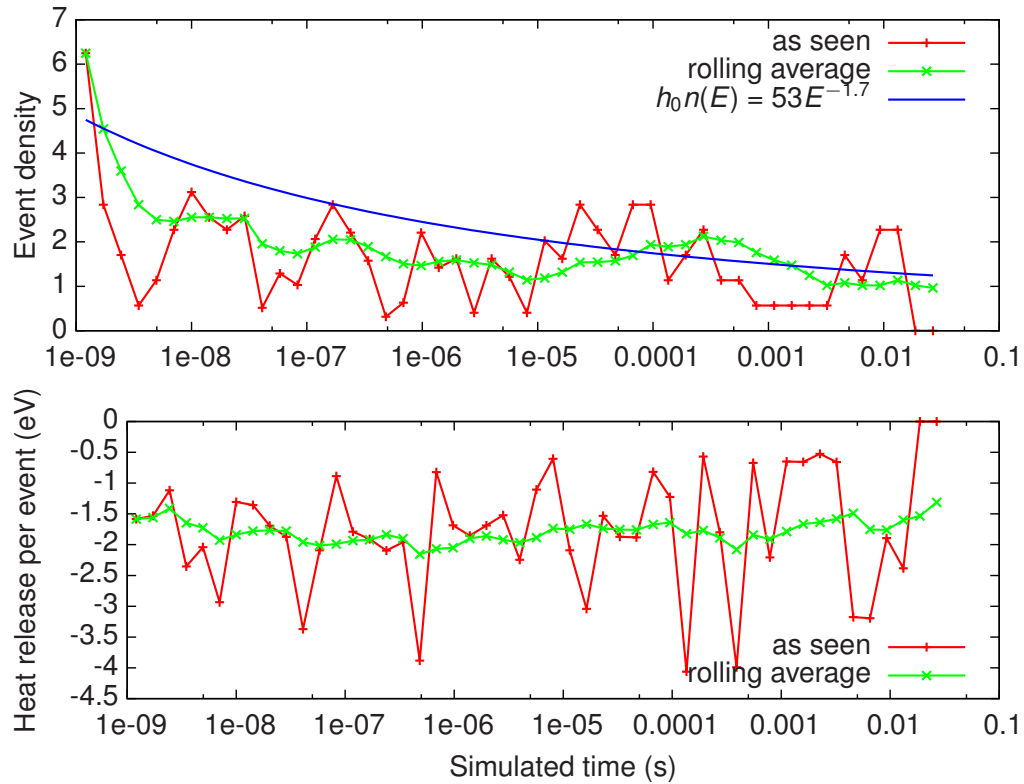


Figure 5.9 – Top: The density, per log(time), of events that release more than 0.5 eV of heat. The red crosses are the data as-is, the green x's are a rolling average over 10 points and the blue curve is the density of events implied by $h_0 n(t=0) = 53E_b^{-1.7}$, with $h_0 = 1.7$ eV, as computed from the bottom panel. Bottom: The average heat released by events that release more than 0.5 eV of heat. The red crosses are the data as-is, the green x's are a rolling average over 10 points.

produce a good fit (see the blue curve in the top panel of Fig. 5.9). When solving at an increasing temperature, these values predict a heat signal in good agreement with nanocalorimetry experiments [19].

5.7 Discussion

Investigation of the nature of heat-releasing events revealed that isolated events involving annihilation, aggregation and reconfiguration all contribute to the total heat release of the system, with recombination accounting for 59 % of these events and 79 % of heat release. Once again, we stress that the succession of heat releasing events can lead to a variety of structural evolution regimes with an overall effect on the distribution of defects that might differ from that of individual events.

A noticeable feature of these events is the nearly continuous distribution of the potential energy relaxation involved. This complex energy landscape is the result of the presence of point defects and small defect clusters and complexes. Indeed, multi-IV-pair clusters are absent from the simulation. Thus, relaxation cannot be described by the size of post-implantation amorphous clusters, as in the IV-pair model [111], but rather by taking into account elastic interactions between point defects and small defect complexes. Nevertheless, activated exothermic events exhibit a wide range of activation barriers and heat release per event, as is observed in severely disordered systems, such as α -Si [121] or polymer glasses [87].

Logarithmic decay is coherent with the potential energy relaxation observed by previous MD studies, that typically follow relaxation over three orders of magnitudes in time [24, 30, 52, 68, 153]. This relaxation and the spread in the height of activation barriers was generally associated with the annealing of amorphous clusters. Here, we show that the logarithmic relaxation persists for at least nine orders of magnitudes in time even in the absence of amorphous clusters (i.e. after their annihilation).

In the case of individual implantations, the logarithmic decrease in potential energy is observed in tandem with three regimes of time-evolution of defects: recombination (or annihilation), aggregation and reconfiguration. The exact sequence of these regimes is

somewhat stochastic, dependent on the kinetic path chosen by the ion-bombarded system. The annihilation regime is most often associated with potential energy relaxation, although aggregation regimes play a smaller role. As for regimes involving reconfigurations, they do not contribute much to heat release, but play an important role in logarithmically limiting relaxation.

When considering many simultaneous implantations, we observe a steady decline of the number of defects (an annihilation regime) during most of the relaxation, with a short aggregation regime from 0.3 ms to 100 ms. To our knowledge, this is the first report concerning full atomistic details of time-evolution of point defect structures and of the heat release it produces of ion-implantation on these time-scales, taking into account off-lattice configurations. While Ref. [75, 111] report aggregation and annihilation of vacancies and interstitials, they do not report reconfiguration, nor the alternance of regimes. The variety of these regimes, and the fact their concatenation leads to nearly-logarithmic relaxation, is an indication of the high level of disorder that the long-range interaction of defects can induce to the potential energy landscape.

Concerning rate-limiting processes, it is rather surprising that configurational entropy and high-barrier events both have a significant role to play in logarithmically limiting the relaxation in the majority of time-frames. It would be interesting to further investigate this issue in other logarithmically relaxing systems. Furthermore, the fact that barriers that unlock the system, and permit the "replenish and relax" [19] behavior in *c*-Si, increase logarithmically raises questions. Indeed, were these barriers randomly distributed in such a manner at the beginning of the anneal, as proposed by the Gibbs model [58], or is there a relationship between the order parameters and the unlocking barrier height (as proposed in Ref. [87]) ? Further work is needed to clarify this issue.

The fact that a largely crystalline system can exhibit an energy landscape similar to those disordered systems warrants investigation. Why does keV implanted *c*-Si and *a*-Si exhibit similar heat release signature during aging [7, 79, 153], but converge towards different order parameter values. A study involving re-implantation of our samples and their eventual amorphization could provide interesting insights about this issue.

5.8 Conclusion

We studied the room-temperature logarithmic annealing of 3 keV self-implanted *c*-Si, over time-scales of up to 1 s, using the kinetic Activation-Relaxation Technique (kART), and presented four main results:

- A characterization of the regimes that control the time-evolution of structural defects.
- An analysis the atomistic relaxation mechanisms that were simulated by kART.
- A demonstration that both the energy barrier of activated events and configurational entropy play a role in limiting the rate of relaxation.
- An analytical description of the heat released during relaxation.

We also discussed the implications of these results. Most notably, we find that elastic interactions between point defects and small defect complexes control the relaxation, rather than the size of "amorphous pockets".

5.9 acknowledgments

We thank François Schiettekatte, Jean-François Joly and Mickael Trochet for insightful discussions. This work has been supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de Recherche du Québec Nature et les Technologies (FRQNT). We are grateful to Calcul Québec for generous allocations of computer resources.

CHAPITRE 6

LES BOÎTES QUANTIQUES DE GE/SI

La recherche au sujet des boîtes quantiques auto-assemblée est un domaine d'activité très actif. Au début des années 1990 [126], on a découvert que ces structures, jusqu'à considérées comme des défauts nuisant à une croissance lisse par hétéro-épitaxie, offraient plusieurs possibilités technologiques, telles des applications à l'informatique quantique et la fabrication de lasers et détecteurs .

Les boîtes quantiques sont des objets tri-dimensionnels dont la taille se mesure à l'échelle nanométrique. Dans le cas auto-assemblé, il s'agit d'îles de formes diverses formées par la croissance d'une couche mince semi-conductrice sur un substrat possédant un paramètre de maille légèrement différent (e.g. le Ge qui possède un paramètre de maille 4 % plus grand que celui du Si). Cette différence de maille crée des contraintes de déformations qui entraîneront la formations de structures, les boîtes quantiques, pour minimiser l'énergie libre. Des revues de littérature assez exhaustive sur ce sujet ont été publiées [27, 86, 100].

Nous ne présenterons pas ici un survol complet du domaine. Si le lecteur désire s'informer davantage à ce sujet, nous le référons aux revues de littératures sus-mentionnées, ainsi qu'à notre examen de synthèse doctoral. Du fait de l'effort computationnel très lourd exigé par les calculs quantiques présentés dans les chapitres suivants, nous devons nous limiter à étudier des processus en aval de la formation des boîtes quantiques. Le but de ce chapitre est donc de mettre ces calculs en contexte et d'en comprendre les implications.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié deux sous-problèmes importants reliés à ces boîtes: d'abord la question de la structure de la couche de mouillage Si/Ge sur laquelle repose les boîtes, ensuite la question de l'interdiffusion près de la surface, qui importe à la fois pour la composition de la couche de mouillage et pour le profil des boîtes quantiques.

6.1 Reconstruction de la couche de mouillage

Lors du mode de croissance Stranski-Krastanow, les premières couches déposées par l'hétéro-épitaxie forment des couches lisses, que l'on nomme couches de mouillage. Dans le cas du Ge sur Si(001), on parle de trois mono-couches. Par la suite, une croissance tridimensionnelle prendra place, i.e. la croissance d'îles, de forme pyramidale dans le cas Ge/Si(001). Plusieurs facteurs influencent le contrôle de la taille et de la forme de ces structures [118, 160]. On peut penser notamment à la nucléation [126], l'agrégation [189], le mélange entre les espèces et la structure [167] et la composition de la couche de mouillage [208]. Une partie des calculs de l'article qui suit porteront sur ce dernier élément.

La couche de mouillage de Ge est composée de dimères, de façon à diminuer le nombre de liens pendants. En effet, le Ge, tout comme le Si, possède quatre électrons de valence, qui favorisent une structure quadratique. Les atomes en surface, dans l'orientation (001), étant donné l'absence de voisins au-dessus d'eux, s'assemblent deux par deux dans le but de créer de maximum de liens covalents, d'où la présence de dimères et de la reconstruction 2x1 (il faut deux cellules unitaires par une cellule unitaire pour reproduire le patron de la reconstruction). Aussi, il est connu que ces dimères peuvent être mixtes, i.e. composé d'un atome de Ge et d'un atome de Si [143].

De plus, on sait que des dimères symétriques engendrent une superposition des bandes liantes et anti-liantes, ce qui rend la surface métallique. Les dimères asymétriques sont donc favorisé, car ils lèvent la dégénérescence de ces bandes [92]. Ces dimères asymétriques ont tendance à s'organiser deux par deux pour diminuer l'énergie potentielle, formant ce que l'on appelle une reconstruction 2x2, tel qu'illustré à la figure 6.1

Puisque que le Ge possède un paramètre de maille 4% plus grand que le Si, son dépôt sur le Si aura comme effet d'exercer un stress compressif sur la couche de mouillage. Pour diminuer les déformations, il est favorable de retirer des dimères en surface. Ces dimères vacants interagissent élastiquement et auront tendance à être espacé de 8 à 12 dimères et à s'aligner d'une rangée de dimère à l'autre. Ils forment donc une ligne de dimères vacants, ou DVL ("Dimer Vacancy Line"). L'espace entre ces lignes, disons N,

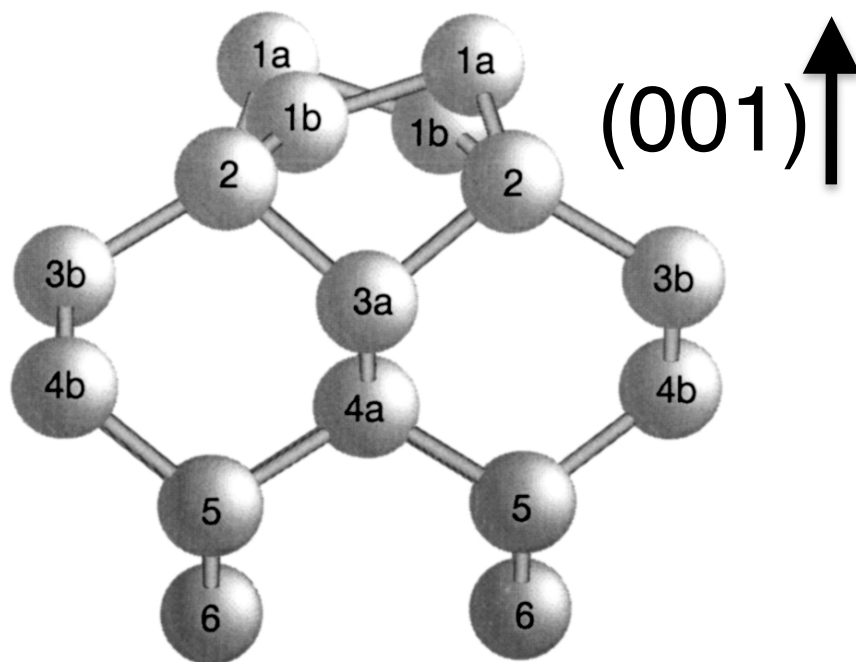


Figure 6.1 – Illustration des positions atomiques des atomes d’une surface de Si reconstruite 2x2. La numérotation correspond à chaque couche atomique. Figure tirée de [188]

établit le nombre de cellules unitaires pour décrire la reconstruction, i.e. $2 \times N$ (voir, e.g. [100]).

Au fur et à mesure que l'espace entre les dimères devient petit, les interactions élastiques répulsives deviennent grandes. Si le stress accumulé est suffisant, l'interaction répulsive sera telle que le retrait de rangées de dimères entières, ou DRV (Dimer Row Vacancies) peut devenir favorable, menant donc à une reconstruction $N \times M$ [63].

Des résultats récents dans la littérature [10–12] nous invitent à croire que cette reconstruction contrôle la forme des boîtes quantiques qui apparaîtront. Leur modèle, inspiré de données obtenues par microscopie à balayage par effet tunnel (STM, ou Scanning Tunneling Microscope), introduit deux types de noyaux précurseurs aux boîtes quantiques, dont l'un mène à la formation de pyramides à base carrée, et l'autre à des prismes à base triangulaire. Une illustration de ces noyaux est reproduite à la figure 6.2. On devine un noyau qui, en imaginant un dépôt où les atomes s'emboîtent autour de ce noyau, mènera soit à un pyramide à base rectangulaire, soit à une pyramide à base carrée, tel qu'illustré à la figure 6.3.

À basse température (moins de 873K), ce modèle semble expliquer la nucléation de l'ensemble des structure Stranski-Krastanow. À plus haute température, ce mécanisme est en compétition avec un mécanisme associé à l'instabilité de Asaro-Tiller-Grinfeld, qui prédit que la couche de mouillage devient ondulée pour diminuer le stress compressif, ce qui amène de petits amoncellements de Ge qui deviendront éventuellement des pyramides. Il semble que la formation de ces amoncellements est davantage limitée cinétiquement que la formation des structures illustrées à la figure 6.3.

Il semble donc que les détails de la structure de la reconstruction associées à la DVL soient cruciaux pour contrôler la formes des boîtes quantiques. Une partie de notre étude computationnelle portera donc à caractériser la DVL et les déformations élastiques qu'elle induit.

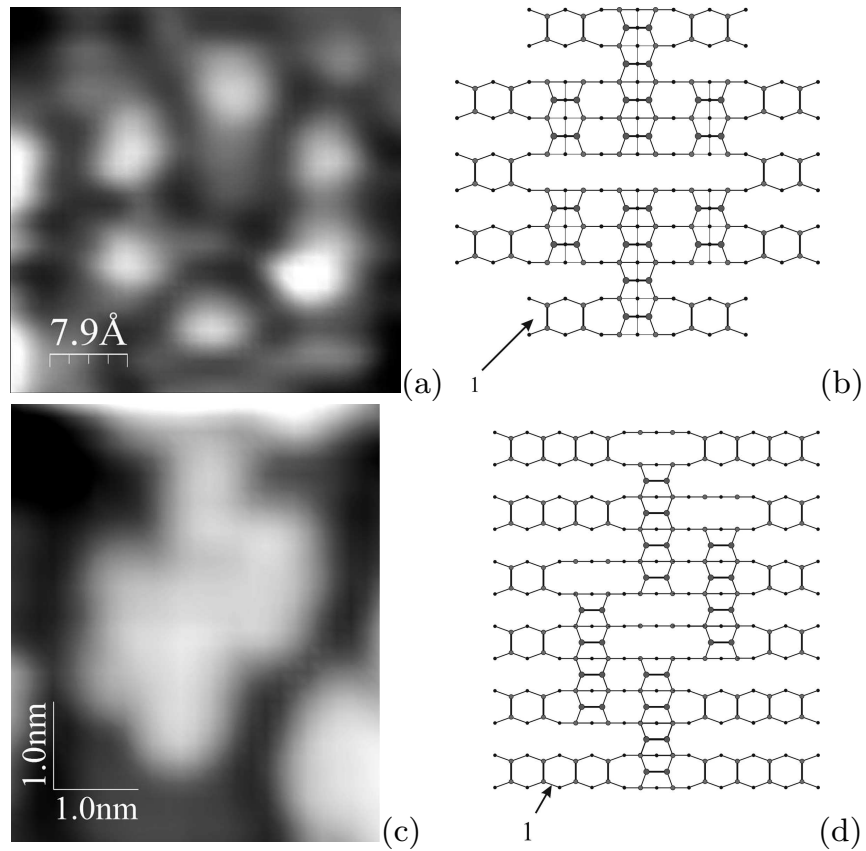


Figure 6.2 – Noyaux menant à la formation de boîtes quantiques de Ge sur Si(100). On voit (a et c) des images STM et (b et d) des représentations schématiques des noyaux menant (a et b) à des pyramides à base carrée et (c et d) à des prismes à base triangulaire Figure tirée de [10]

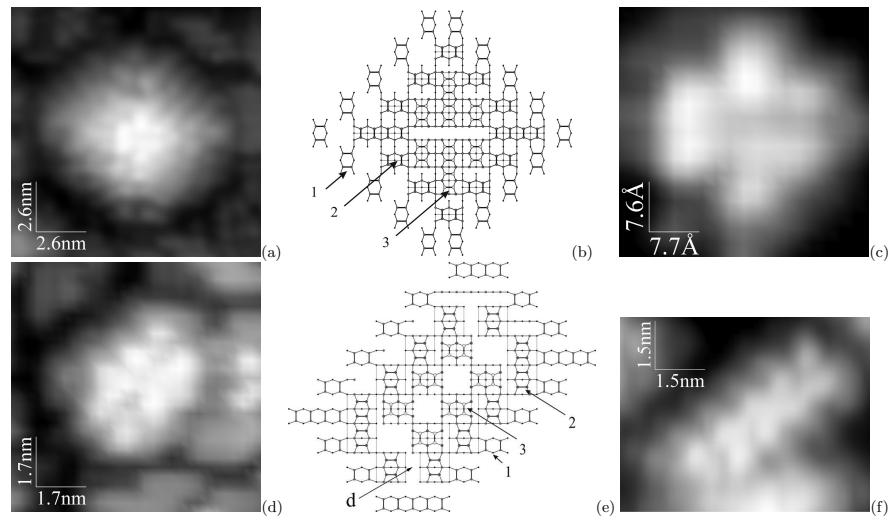


Figure 6.3 – (a): Image STM d’une pyramide à base carrée d’une hauteur de cinq monocouches, (b) représentation schématique de cette pyramide, (c) agrandissement de l’image au sommet de la pyramide, (d) image STM d’un prisme à base triangulaire, (e) représentation schématique de ce prisme et (f) agrandissement de l’image à l’arête du prisme. Figure tirée de [10]

6.2 Interdiffusion à la surface

À température finie, on s’attend à ce que des contributions entropiques mènent à un certain mélange du Ge et du Si déposé. En effet, des calculs théoriques [188] indiquent que le coût en énergie potentielle de la présence de Ge en sous-couche, plutôt qu’en surface est de quelques dixièmes d’eV, ce qui signifie que des quantités significatives de Ge seront présentes en 3e et 4e sous-couche. Le tableau 6.2 résume ces résultats. Les positions auxquelles font référence ce tableau sont illustrées à la figure 6.1. De plus, des mesures expérimentales confirment la présence de Ge dans ces profondes sous-couches [188, 208].

Quant aux barrières cinétique à l’inter-diffusion, des calculs effectués à l’aide de la méthode de la bande élastique établissent une limite supérieure de 2.1 eV [188], ce qui est cohérent avec des mesures expérimentales qui observent de l’inter-diffusion à 773 K. Cette barrière est cependant trop grande pour expliquer l’inter-diffusion observée expérimentalement à 673 K [132]. Une partie de l’article qui suit porte d’ailleurs sur un

Couche	Energie (eV)			Ratio d'occupation		
	LDA	PW91	Tersoff	0.8 MC		1.6 MC
				773 K	973 K	973 K
1a	0	0	0	0.904	0.831	0.965
1b	0.134	0.149	...	0.495	0.449	0.820
2	0.314	0.363	0.230	0.037	0.058	0.257
3a	0.361	0.415	0.136	0.017	0.032	0.156
3b	0.292	0.344	0.123	0.049	0.072	0.303
4a	0.344	0.419	0.174	0.016	0.031	0.15
4b	0.291	0.348	0.107	0.046	0.069	0.293

Tableau 6.I – Le coût énergétique pour substituer un atome de Ge dans divers sites de Si et le ratio d'occupation calculé à l'aide d'une distribution de Fermi-Dirac. On montre des résultats de DFT (LDA et PW91) ainsi qu'avec le potentiel de Tersoff. Les ratios d'occupation correspondent à des conditions expérimentales de 0.8 monocouches (MC) déposées et 1.6 MC déposées. Tableau reproduit à partir de [188].

chemin de plus faible barrière.

Ainsi, des atomes de Si peuvent remonter à la surface de la couche de mouillage et diffuser jusqu'aux boîtes quantiques, avec une barrière de diffusion d'environ 0.7 eV, [125] qui seront composées d'un alliage de Si/Ge [85, 119]. Ce mélange changera aussi les tensions de surface et les déformations élastiques [159].

De la même façon, l'inter-diffusion peut se produire directement à la surface des boîtes quantiques. Dans le cas d'une pyramide (la première forme de structure tridimensionnelle à apparaître sur Ge/Si (001)), il s'agira d'inter-diffusion sur le plan (105). Bien que des calculs décrivent la diffusion à la surface de ce plan [74, 127] et l'échange Si/Ge en surface sur ce même plan [31] il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude théoriques qui décrivent l'interdiffusion vers des couches plus profondes. Malheureusement, étant donné les ressources limitées à notre disposition, nous devrions laisser cette question sans réponse. Néanmoins, le développement méthodologique auquel nous avons procédé permet l'exploration du potentiel énergétique d'un tel système. Cette diffusion est particulièrement importante parce qu'elle détermine le profil de concentration de Ge/Si des boîtes quantiques et par le fait même ses propriétés structurales et électroniques.

6.3 Remarques finales

Nous avons établi un contexte très succinct à l'article qui suit, après un court chapitre méthodologique. Bien entendu, la croissance de structures auto-assemblées Ge/Si (001) est un domaine scientifique et technologique extrêmement riche, comme en témoigne les impressionnantes revues de littérature discutant du sujet. Néanmoins, nous espérons que ce court chapitre saura convaincre le lecteur de la pertinence des calculs qui seront présentés plus loin dans la thèse.

CHAPITRE 7

CALCUL DE STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

Pour simuler l'évolution structurale atomistique d'un matériau, nous devons être en mesure de déterminer le champ de force qui s'applique sur chaque atome. Dans les articles présentés jusqu'ici dans la thèse, nous avons utilisé des champs de force classiques, basés sur des formules analytiques ajustées à des données empiriques et *ab initio*. Ce type d'approximation est relativement bon lorsque l'on considère des structures dans le volume du matériau. Cependant, les effets électroniques sur la structure sont généralement plus importants près de la surface. Il nous est donc nécessaire d'utiliser des méthodes tenant compte de la nature quantique des interactions inter-atomiques, *ab initio*.

Si l'on s'intéresse principalement à des systèmes où l'on considère que les principales contributions aux interactions inter-atomiques proviendront de l'état électronique fondamental, la théorie de la fonctionnelle de la densité sera un candidat intéressant. Dans la mesure où les ions se déplacent à une vitesse suffisamment faible (i.e. de façon adiabatique), les électrons restent dans l'état fondamental, à conditions que les états excités soient ne soient pas significativement peuplés, e.g. par l'effet de perturbations (comme les interactions électrons phonons). C'est typiquement le cas dans un semi-conducteur comme le silicium. En général, bien que certains états de transitions peuvent poser des difficultés à cette théorie, elle offre un bon compromis entre la performance, la précision et la généralité.

Un grand nombre d'ouvrages présentent cette théorie avec clarté et détail (e.g. [48, 113, 173]). Nous présenterons ici les notions qui établissent le contexte qui motive l'utilisation du code de structure électronique BigDFT [56].

Étant donné la nature quantique de la structure électronique, on doit la représenter par une fonction d'onde, sur laquelle l'hamiltonien s'applique généralement en suivant l'équation de Schrödinger. La résolution d'un tel problème implique la résolution d'un hamiltonien où sont couplées $3(n_e + n_i)$ variables, où n_e est le nombre d'électrons et n_i le nombre d'ions. La première approximation consiste à découpler la cinétique des

noyaux, qui sont deux mille fois plus lourd que les électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer [23] consiste à traiter la cinétique des ions classiquement. L'hamiltonien prend la forme

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{n_e} -0.5\nabla^2 + 0.5 \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_{ion}(\mathbf{R}) = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} + H_{ion}, \quad (7.1)$$

Les ions appliquent donc un champ externe sur les électrons, qui restent quand à eux couplés. Ce nombre de variable est trop élevé pour calculer la fonction d'onde directement. L'idée du théorème Hohenberg-Kohn [71] est que l'on peut extraire l'ensemble des propriétés de la fonction d'onde à l'état fondamental en par la connaissance de la densité électronique n :

$$n(\mathbf{r}) = n_e \int d_3 r_2 \int d_3 r_3 \dots \int d_3 r_{n_e} \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n_e}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{n_e}), \quad (7.2)$$

où Ψ est la fonction d'onde. À l'aide du théorème Hohenberg-Koh, on peut montrer que l'énergie de l'état fondamental s'exprime comme une fonctionnelle de cette densité à l'état fondamental. Si l'on exclut la cinétique des ions,

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi[n_0] \rangle, \quad (7.3)$$

où la contribution du potentiel externe $\langle \Psi[n_0] | \hat{V} | \Psi[n_0] \rangle$ s'exprime en fonction du cette densité électronique:

$$V[n_0] = \int V(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (7.4)$$

Pour transformer ce problème à plusieurs corps en une combinaison de problème à un corps, on doit être en mesure de réexprimer l'équation 7.5 sans le terme d'interaction \hat{U} . Pour ce faire, on considère une fonctionnelle d'énergie sans ce terme, mais où la densité électronique de l'état fondamental est identique à celle du système pleinement interagissant, i.e. $n_s(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$, ou s fait référence au système à interactions à un corps (single body):

$$E_s[n] = \langle \Psi_s[n] | \hat{T} + \hat{V}_s | \Psi_s[n] \rangle, \quad (7.5)$$

où le potentiel effectif à un corps \hat{V}_s prend en compte le potentiel appliqué par les ions, le terme de Hartree et un terme tenant en compte toutes les interactions à corps multiple (le terme d'échange corrélation). Ce dernier terme n'a d'expression exacte connue que pour le gaz d'électrons libre. Il doit donc être déterminé de façon approximative. Ainsi, ce potentiel effectif s'exprime comme

$$V_s(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + V_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (7.6)$$

On peut alors construire des orbitales Kohn-Sham $\phi_i(\mathbf{r})$, qui respectent

$$\sum |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = n_s(\mathbf{r}), \quad (7.7)$$

qu'on obtient en solvant

$$[\hat{T} + \hat{V}_s] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (7.8)$$

On trouve $n(\mathbf{r})$, ϕ_i et V_s de façon itérative, et permet de trouver la densité et l'énergie de l'état fondamental du système. Cette façon de calculer l'état fondamental de la structure électronique fut proposée par Kohn et Sham [89].

7.1 BigDFT

Le formalisme de Kohn-Sham est extrêmement populaire pour prédire les propriétés électroniques et structurales des matériaux. Il existe un grand nombre d'implémentations de la DFT et son développement est un domaine d'activité et de recherche très actif. Le choix des bases (i.e. ensemble de fonction pour décrire les orbitales Kohn-Sham) est l'une des principales caractéristiques de chacune de ces implémentations.

Plusieurs implémentations de la DFT utilisent des ondes planes. C'est un choix naturel dans des matériaux avec une périodicité dans les trois dimensions, qui sont donc décrites par les équations de Bloch [21]. Étant donné que nous voulons traiter un système

où cette périodicité n'existe pas dans l'une des dimensions (une surface), une telle approche pourrait être très intensive au chapitre de l'utilisation de la mémoire. D'un autre côté, vu que les frontières sont périodiques dans les deux autres dimensions, il faut disposer d'une façon flexible de calculer le potentiel de Hartree. Aussi, vu la grande taille des systèmes qui nous intéressent (plusieurs centaines d'atomes), il est important que l'algorithme soit aisément parallélisable.

Nous avons donc opté pour le code BigDFT [56], développé par le groupe au CEA-Grenoble, distribué sous la licence GNU-GPL, basé sur une base d'ondelettes de Daubechies [38]. Il s'agit d'une base systématique, orthogonale, continue et localisée à la fois dans l'espace réel et l'espace de Fourier.

Une base d'ondelettes est une famille de fonctions créées à partir d'une fonction génératrice, qu'on place, par translation, sur une grille uniforme à maillage de taille h . Le nombre de fonctions de la base peut être augmenté et diminué en utilisant un plus petit h . Les ondelettes de Daubechies sont couramment utilisées en traitement de signal, en compression de données, en analyse du mouvement humain et dans l'industrie des télécommunications. La formulation, basée sur une formulation implicite de la fonction génératrice, utilise des relations de récurrence, qui permettent de redimensionner la résolution de la fonction d'un facteur 2:

$$\phi(x) = \sqrt{2} \sum_{j=1-m}^m h_j \phi(2x - j) \quad (7.9)$$

et

$$\psi(x) = \sqrt{2} \sum_{j=1-m}^m g_j \phi(2x - j), \quad (7.10)$$

où ϕ est la fonction de redimensionnement, ψ l'ondelette, h_j et $g_j = (-1)^j h_{-j+1}$ sont les éléments d'un filtre (passe-haut ou passe-bas) qui caractérisent l'ondelette et m est l'ordre de la famille d'ondelette. Une bonne explication est donnée dans la référence [134].

BigDFT utilise des ondelettes qui peuvent décrire des polynômes jusqu'à l'ordre 8, ce qui permet de converger avec une précision qui va comme h^{14} . Ce choix permet de

décrire les fonctionnelles de densité de façon suffisamment douce, tout en gardant la taille du jeu de fonctions de base sous contrôle. Le code permet aussi, vu la fonction de redimensionnement, d'introduire un maillage à plusieurs échelles (en pratique, deux sont utilisés). Ceci permet de concentrer les ressources computationnelles plus judicieusement. Une illustration d'un tel maillage est illustré à la figure 7.1.

Étant donné qu'une analyse spectrale par ondelettes (plutôt qu'une simple transformée de Fourier) permet d'être localisée à la fois dans l'espace réel et l'espace réciproque, on peut aisément procéder à des calculs aux conditions frontières finies ou périodiques. La possibilité de calculer le potentiel de Hartree dans ces différentes conditions (i.e. la disponibilité de divers solveurs de Poisson) est l'une des grandes forces de BigDFT. Aussi, l'orthogonalité des fonctions permet d'éviter le calcul de la superposition des bases, facilitant des opérations comme les produits scalaires. Ceci permet de procéder à un calcul parallèle très efficace. Ainsi, BigDFT peut traiter mille orbitales de Khon-Sham avec mille processeurs à une efficacité de plus de 90 %.

Pour assurer une convergence rapide de la la densité électronique, BigDFT utilise une méthode minimisation directe, la "Direct Inversion in the Iterative Subspace" (DIIS), qui est extrêmement performante, mais qui ne peut pas traiter des systèmes où les états de conduction sont peuplés. Ceci n'est généralement pas une limite dans nos systèmes semi-conducteurs, sauf pour certaines configurations de dimères symétriques en surface, où les électrons sont fortement délocalisés.

Aussi, BigDFT ne traite explicitement que les électrons de valence, combinant l'effet des noyaux et l'écrantage électrostatique des électrons de coeurs en un pseudopotentiel. Ceci permet à la fois de réduire le nombre d'orbitales à traiter et de lisser la réponse électrostatique près des noyaux, ce qui aide à la convergence numérique. Bien qu'il s'agisse d'une méthode approximative, elle apporte un moins grand degré d'approximation que le choix de fonctionnelle d'échange-corrélation.

Dans notre cas particulier, nous avons besoin d'obtenir les forces qui s'exercent sur chaque atome. Étant donné que la base d'ondelettes ne se déplace pas avec les atomes, il n'est pas nécessaire d'appliquer de forces de Pulay [155] aux forces, qui peuvent donc être calculées directement à l'aide du théorème Feynman-Hellmann [50, 65]:

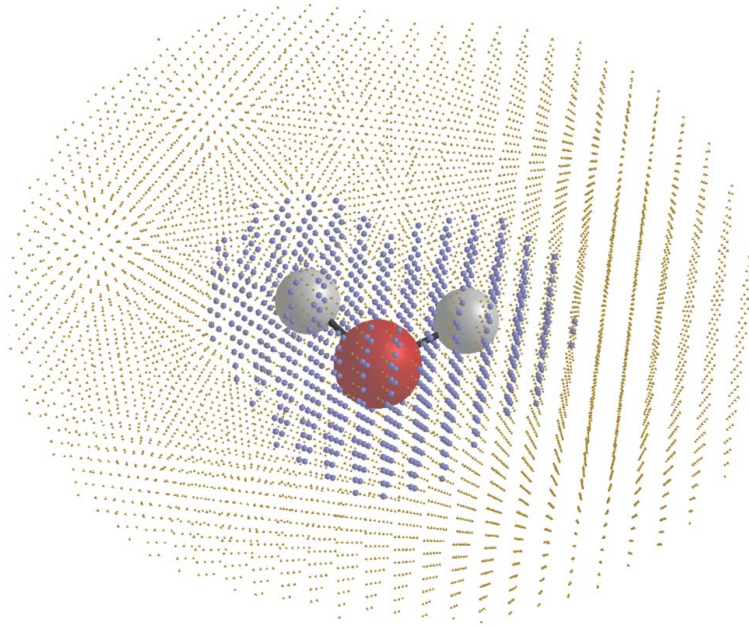


Figure 7.1 – Un exemple du maillage lors d'un calcul bigDFT. Il est davantage fin près des atomes. Les régions au maillage Image tirée de [56].

$$\frac{dE}{d\lambda} = \int \psi^*(\lambda) \frac{d\hat{H}_\lambda}{d\lambda} \psi(\lambda) dr. \quad (7.11)$$

La dérivée de l'Hamiltonien sous une forme utile pour l'utilisation avec les ondelettes est assez spécialisée [56]. En bout de ligne, le résultat peut s'exprimer comme des produits de polynômes et de gaussiennes. Ceci permet d'effectuer l'intégrale avec la précision requise. Aussi, comme ces fonctions sont assez localisées, on peut paralléliser ce calcul efficacement. Combiné à un coût d' $O(N \log(N))$, cette part du calcul peut donc s'effectuer très rapidement.

Finalement, nous avons du résoudre un problème supplémentaire pour traiter correctement des structures en surface: comment traiter les effets élastiques ? En effet, on sait que le volume du matériau peut absorber une partie du stress créé par les déplacements en surface. Cependant, le grand coût computationnel des calculs DFT nous empêche d'inclure assez d'atomes sous la surface pour tenir compte adéquatement de ces effets. Dans l'article qui suit, nous décrivons, entre autres, notre implémentations d'une méthode

QM/MM pour régler ce problème [202].

7.2 Remarques finales

Le lecteur aura compris que le travail de cette thèse fait appel à un code de structure électronique, mais ne contribue pas à son développement ou à l'avancement de la connaissance de ce domaine scientifique. On ne peut malheureusement pas tout faire ! Pourtant, plusieurs améliorations au code de structure électronique pourrait permettre d'explorer la surface énergétique plus facilement. Pensons au développement de méthodes $O(N)$ ou à l'utilisation directe de la théorie perturbatrice de la fonctionnelle de la densité (PTDFT) pour le calcul des directions propres de la matrice hessienne, qui pourrait accélérer les recherches ART.

Ceci dit, BigDFT nous permet de traiter les systèmes qui nous intéressent avec beaucoup de flexibilité et de façon relativement aisée. Évidemment, les ressources exigées pour ce type de travail sont immenses en comparaison de l'utilisation d'un potentiel empirique. Alors que l'utilisation d'ART et d'ART-cinétique avec des potentiels empiriques est bien adaptée pour des travaux exploratoires, où l'on veut découvrir un système dont on connaît peu les caractéristiques, un tel défrichage avec ART-BigDFT peut s'avérer très dispendieux et relativement infructueux. Il est nettement préférable de s'en servir pour répondre à des questions précises, qui découlent d'une intuition réfléchie et documentée du système sous étude.

CHAPITRE 8

ÉTUDE DU GE SUR SI(001)

Suite à la lecture des deux courts chapitres précédents, nous espérons que le lecteur sera convaincu de l'importance d'étudier l'inter-diffusion lors du dépôt du Ge sur Si et les reconstructions de la surface de mouillage. De même, nous espérons qu'il sera aussi conscient du défi technique que cela représente. Le travail qui suit fait rapport de nos travaux sur cette question, compare nos résultats à des données empiriques et amène quelques prédictions.

Ma contribution à l'article est majeure. J'ai effectué tous les calculs et l'analyse, de même que l'ensemble de la rédaction. Mes co-auteurs ont participé au développement logiciel de BigDFT-ART et significativement amélioré le manuscrit. Il manque quelques données à rajouter aux figures 8.7 et 8.8 avant de pouvoir soumettre à un éditeur.

8.1 Auteurs

Laurent Karim Béland, Eduardo Machado-Charry, Pascal Pochet et Normand Mousseau

8.2 Résumé

Utilisant une méthode QM/MM novatrice, nous étudions le mélange du Ge à la surface (001) du Si et caractérisons la reconstruction $2\times N$ de cette même surface. À l'aide de la technique de l'activation-relaxation (ART), nous montrons qu'un chemin complexe permet la diffusion d'un atome de Ge de la troisième à la quatrième sous-couche atomique, compatible avec un mélange à 600 K. Pour ce qui est de la reconstruction $2\times N$, nous montrons que les énergies de formations calculée dépendent fortement du choix de potentiel chimique. Nous mettons aussi en relief les différences entre la reconstruction $2\times N$ du Si et $2\times N$ du Ge/Si, en plus de décrire les propriétés énergétiques de l'inter-diffusion du Ge près d'une ligne de lacune (DVL).

8.3 Abstract

Based on a novel QM/MM calculations, we investigate Ge mixing at the Si(001) surface and characterize the $2\times N$ Si(001) reconstruction. Using the activation-relaxation technique (ART), we show that a complex path permits diffusion of the Ge atom from the third to the fourth layer, with barriers compatible with mixing at 600K. Concerning the $2\times N$ reconstruction, we demonstrate that calculated formation energies are highly dependent on the choice of chemical potential. We also shed light on the structural differences between the $2\times N$ Si surface and the $2\times N$ Ge/Si surface, and describe the energetics of Ge mixing near the dimer vacancy line.

8.4 Introduction

The deposition of Ge on the Si(001) surface is a model system for Stransky-Krastanow growth, a process of great technological relevance [27, 86] for present and future microelectronics. This process is known to be driven by several factors, such as lattice mismatch strain, surface reconstruction, adatom diffusion and dimerization and inter-diffusion of Ge and Si. While much attention has been focused on the island formation, a number of results point to the complex interaction between Ge and Si in the wetting phase, both on the surface and deep below [100, 208].

With a 4.2 % lattice parameter mismatch, Ge atoms deposited on the Si(001) surface first form a wetting layer adopting the same 2×1 reconstruction as the top Si layer. The resulting compressive strain is partially accommodated in the wetting layer by removing rows of dimers at regular intervals, forming a $2 \times N$ periodic arrangement of dimer vacancy lines (DVLs) [100]. The exact interval is controlled by the wetting layer thickness as well as the amount of intermixing, which also affects internal strain. A number of numerical descriptions of the $2\times N$ reconstruction have been reported, using empirical potentials [34, 137, 138], tight-binding [97] and DFT description [16, 141, 191, 201]. These find that DVLs are the favored arrangement of surface dimer vacancies, and predict small (a few hundred meV per vacant dimer) to negative DVL formation energies, even on unstrained Si(001). Interestingly, recent work has shown that $c(2\times 8)$ reconstruc-

tion can appear on the Si(111) surfaces to which is applied 0.03 tensile strain. Also, a comparison of DVLs on strained Ge(001) and strained Si(001) was made using a classical potential [34], but not using *ab initio* methods. To our knowledge, no *ab initio* studies differentiate pure strain/stress effects from Ge/Si alloying and interface effects. A recent surface x-ray diffraction (SXRD) experiment [208] has determined the average atomic positions in the presence of a dimer vacancy line (DVL) and rekindled interest for the effects of the DVL on elastic deformation and Ge intermixing. While some comparison have been made between the SXRD results [208] and a Monte Carlo study [138] based on the Stillinger-Weber potential [180], we still lack a more comprehensive atomistic description of the DVL structure as well as its impact on Ge diffusion.

Given its importance, the mixing of Si and Ge between adatoms, ad-dimers and the surface dimers has been extensively investigated by both experiments [28, 132, 133, 143, 157, 188, 208] and theoretical calculations [88, 101, 102, 138, 188, 200, 210]. It is now established experimentally and theoretically that Ge can mix with the surface dimers at room temperature, and that deep intermixing to the third and fourth atomic layers occurs at temperatures of 773 K and higher. Calculations also showed kinetic paths for Si/Ge exchange at the (105) surface [31]. However, while thermodynamical computations open the door for Ge fractional occupation of a few percents in the fourth layer at a temperature of 600 K, no kinetic path permitting significant intermixing at these temperatures had been found, leaving open the question as to whether Ge could diffuse deep below the surface on an experimental time scale, especially at low temperature and in the presence of a DVL. While an experiment [132] indicates that intermixing could happen at 573 K, their results are within the margins of error of their measurements.

In this article, we use a quantum mechanical/molecular mechanics approach based on the DFT wavelet-based BigDFT package [56, 57] to investigate the elastic, energetic and thermodynamical effects of the creation of a DVL in a strained Si box. Coupling this package with the Activation-Relaxation Technique (ART nouveau) [105], we also identify various kinetic pathways, with and without a DVL, that could allow Ge to diffuse deep below the surface during deposition below 600 K.

8.5 Methodology

Most *ab initio* studies of elastic deformations near surfaces are limited by the depth of the slab used to simulate the system. Indeed, atoms at the bottom of the slab are typically frozen, possibly resulting in important elastic dampening when the sample depth is not sufficiently large. It is therefore essential to use simulation cells of sufficient size to allow unconstrained elastic relaxation to take place. This remains a challenge for fully quantum mechanical approaches as this means spending a considerable amount of computer efforts on relatively trivial displacement away from the surface.

It is possible to reduce the computational costs in certain systems by using a hybrid quantum mechanics/molecular mechanics approach (QM/MM) where atoms near the surface are treated quantum-mechanically and those deep in the bulk with a much cheaper empirical potential [202]. While such an approach can be used with any quantum mechanical code, it is particularly well suited for a local-basis implementation, such as BigDFT, a powerful wavelet-based DFT package that we use here [56, 57]

In our implementation of the QM/MM approach, we use BigDFT with GGA/PBE exchange-correlations functionals to accurately describe the surface states. For the MM region, we select the original Stillinger-Weber potential [180], simply adapting the lattice parameter to the QM value of 5.465 Å. This potential describes adequately small displacements around the global minimum

Throughout this study, we consider three Si(001) configurations: model 1, model 2 and model 3. All models are slab configurations where the first 8 atomic layers are described by BigDFT.

Model 1 contains 16 atoms per layer (1.55nm x 1.55nm); 20 layers are described with the Stillinger-Weber potential. In total, this model contains 128 QM atoms and 320 MM atoms.

Model 2 contains 24 atoms per layer (1.55nm x 2.32nm); 20 layers are described with the Stillinger-Weber potential. In total, this model contains 192 QM atoms and 480 MM atoms.

Model 3 contains 40 atoms per layer (1.55nm x 3.86nm); 36 layers are described with

the Stillinger-Weber potential. In total, this model contains 320 QM atoms and 1440 MM atoms.

The interface between the QM region and the MM region is described by one layer of buffer atoms. These atoms are included in the QM calculation, but are moved only according to the MM forces on them. When a BigDFT calculation is launched, the bottom of the QM region is passivated with H atoms placed at half the bond length between neighboring QM to ensure that no dangling bonds at the bottom of the QM slab affect the computation. This distance between H atoms and the Si atoms was chosen so as to minimize H-H interactions when the lattice is deformed. Since it is not possible to compute the potential energy contribution of each atom using DFT calculations, we must include the atoms in the passivated surface in potential energy calculations.

The thickness of the buffer region was established first by relaxing a 216-atom box with periodic conditions and then H-passivating the top and the bottom. Then we computed the forces on this system, without further relaxation. In such a context, Si atoms with a non-zero force correspond to the region which is affected by finite-size effects. We found that this effect is limited to the first layer of atoms. We counter-checked this result by adding a single Si interstitial atom to the system and comparing the forces on the surrounding atoms in the periodic-box case and in the H-passivated slab case. Once again, only the first layer of Si atoms was affected by our scheme.

The QM thickness of our 2x1-reconstructed Si(001) system was determined by computing the force on a single Ge adatom as a function of the QM region depth. This procedure was executed using purely QM systems, with the same number of atoms per layer as model 2, testing diverse slab thicknesses. We found this result converged with 8 atomic layers.

Minimizations throughout this work are done using the FIRE algorithm [20].

8.5.1 QM/MM in contrast to QM

We compared several Si (001) systems with different surface reconstructions to compare the effects of our QM/MM scheme with that of a pure QM procedure. We used model 1. Computations were done with a 2x1x2 Monkhorst-Pack grid. In the pure QM

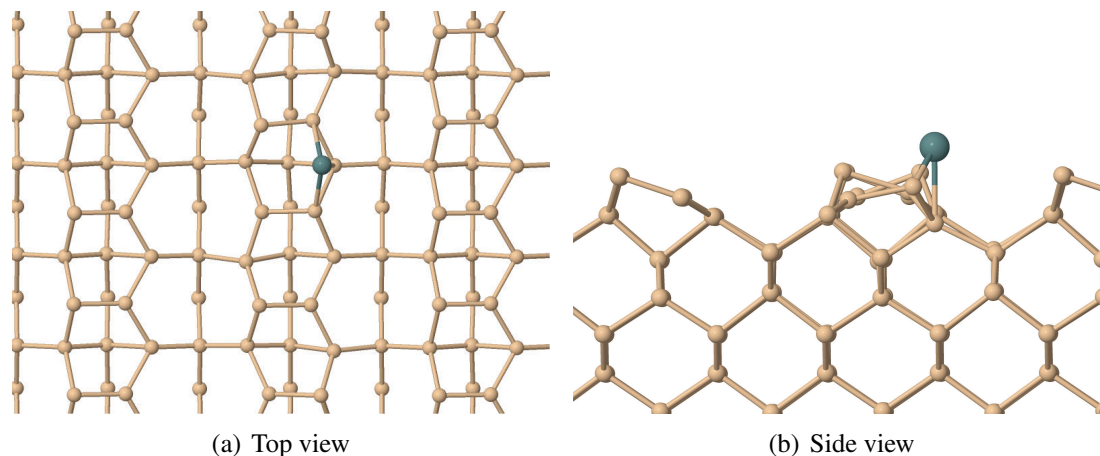


Figure 8.1 – An illustration of a relaxed Si surface with a Ge adatom (in blue) in a pedestal position. The surface is reconstructed in a so-called alternating fashion: one dimer row (on the left) is 2x1 reconstructed and the next (with the Ge adatom on top) is 2x2 reconstructed.

case the bottom layer and H atoms are fixed. Our QM results agree with previous studies: a 40 meV energy decrease per surface atom when switching from 2x1 to 2x2, and a 2.5 meV energy decrease per surface atom when switching from 2x2 to 4x2. Using the QM/MM scheme did not change the energy differences between reconstructions, but the three relaxed structures (2x1, 2x2, and 4x2) had a DFT energy 0.625 meV per surface atom lower than in the pure QM case. We therefore conclude that the elastic properties of the bulk has little influence on the geometry of the reconstruction.

Using model 2, we performed similar computations, but added a Ge adatom in pedestal position to a fully relaxed reconstructed surface and minimized the configuration. The pedestal position, after minimization, is illustrated in figure 8.1. We performed these structural relaxation using three initial surface reconstructions: 2x1, 2x2 and alternating 2x1 and 2x2 rows. In the latter case, the Ge adatom was placed on a 2x2 row (see figure 8.1). We observe that the 2x1 reconstruction spontaneously transforms to an alternating configuration after minimization in the presence of a Ge atom. The final state of these two minimization (i.e. one starting from the 2x1 initial configuration and the other from the alternating dimer configuration) are indistinguishable upon visual inspection. However there is a 4 meV per Si surface atom difference between the potential energy of the final

states (the altering dimer configuration leads to a lower final energy). These two different metastable states (they have different potential energies) are separated by a short distance (visually indistinguishable). This is an indication that the potential surface energy of Ge on Si is very rough.

In all these systems with a Ge adatom, the QM/MM scheme has allowed the QM region to relax more, the MM region absorbing some elastic energy. In the 2×1 configuration, the final potential energy per Si surface atom was 4 meV lower in the QM/MM case than the pure QM case. These values, for the 2×2 and alternating dimers configurations, per Si surface atom, are 11 meV and 4 meV, respectively.

8.5.2 Modeling the Ge/Si surface reconstruction

For the DVL, it is well known that it appears after depositing a monolayer of Ge on top of Si(001). In order to release compressive stress, some surface dimers will become vacant and align themselves as vacancy lines. An illustration of such a configuration is shown in figure 8.2. Because of mixing, Ge concentrations in layers near the surface may vary from zero to 100 percent, depending on deposition conditions. Because taking into account all possible Ge/Si alloys is an expensive computational task (see, e.g. [138]), we chose to study two limiting cases: unstrained Si(001), and Si(001) with 4% compressive strain, which mimics the lattice mismatch of Ge and Si. This approximation captures strain and stress effects of Ge/Si, but neglects alloying and interface effects.

8.5.3 Energy landscape exploration

For the exploration of the energy landscape of a single Ge atom added to the Si(001) surface, we used a modified version of the bigDFT implementation of ARTn [104, 130]. To accelerate convergence, we follow the variable step procedure proposed by Cancés *et al.* for the activation phase [29] and converging the perpendicular direction with FIRE [20]. ARTn is a very efficient open-ended and unbiased method, which searches both for transition states and metastable states without bias. It has been used successfully to characterize mixing in SiO₂ [55], glasses [161], proteins [203], defects in iron [109]

as well as study, *ab initio*, diffusion in various semiconductors [45, 95, 96]. ARTn exploration were performed on the slab containing 24 atoms per layer.

8.6 Characterization of the surface with a dimer vacancy line

The dimer vacancy line (DVL) is a surface defect thought to relieve compressive stress when Ge is deposited on Si(001). One dimer out of every N (typically between 7 and 12, depending on the deposition conditions) will be vacant. We denote this new reconstruction as $2 \times N$, the "2" referring to the dimer surface reconstruction. We chose to study the 2×10 reconstruction, since $N=10$ sits approximately half-way between the values found in the literature for high strain and low strain [138].

The 2×10 reconstruction of Si was characterized using both the QM and the QM/MM method. It is thought that the DVL is a consequence of the strain imposed on the Ge layer, since pure Ge(001) shows no such feature. Thus, strained Si is expected to show a similar reconstruction. While this problem was studied using a classical potential [34], we revisit it using an *ab initio* method. We used model 3, introducing two aligned dimer vacancies (the surface thus contains 18 dimers, spread on two rows).

Naïvely minimizing a configuration with a perfect 2×1 reconstruction and no strain, after removing a dimer line, does not result in a stable DVL. Indeed, after minimization, the first neighbor atoms of the missing dimers sit at different distances of the DVL, depending if they neighbored the top or bottom atom of a tilted surface dimer (the atoms neighboring the bottom dimer atom are 1.175 \AA from the DVL and the others are 2.425 \AA from the DVL). All these atoms were repositioned at 1.175 \AA of the DVL. After relaxation, we obtain a more stable state (300 meV per dimer vacancy compared to the metastable state), both with the QM and QM/MM techniques.

Although we obtain the same potential energy difference between the stable and metastable DVL configuration using the QM and QM/MM schemes, QM/MM leads to a potential energy lower than that of QM (300 meV per dimer vacancy), showing that the DVL causes long-range deformations in the bulk. The final configuration is illustrated in figure 8.2. We used this configuration as a starting point for the minimization at 4 %

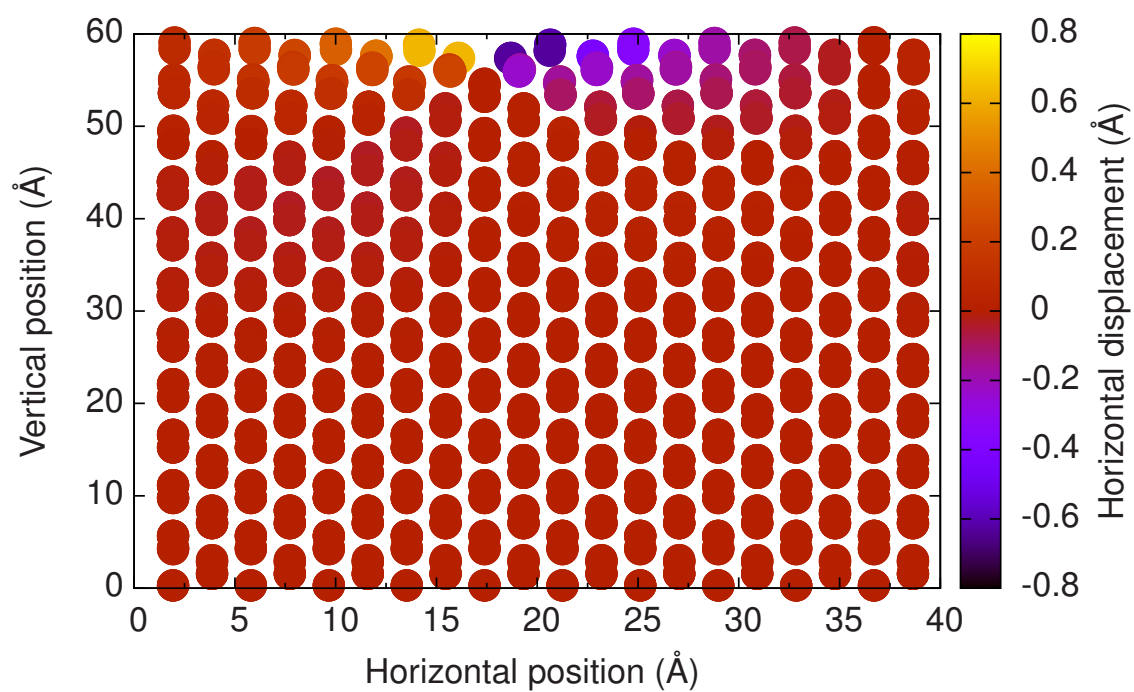


Figure 8.2 – The horizontal displacements, compared to the perfect 2x1 lattice, when a DVL (missing dimer row near $x = 17.4$ Å). Atoms with positive displacements are shifted to the right and those with negative displacements are shifted to the left.

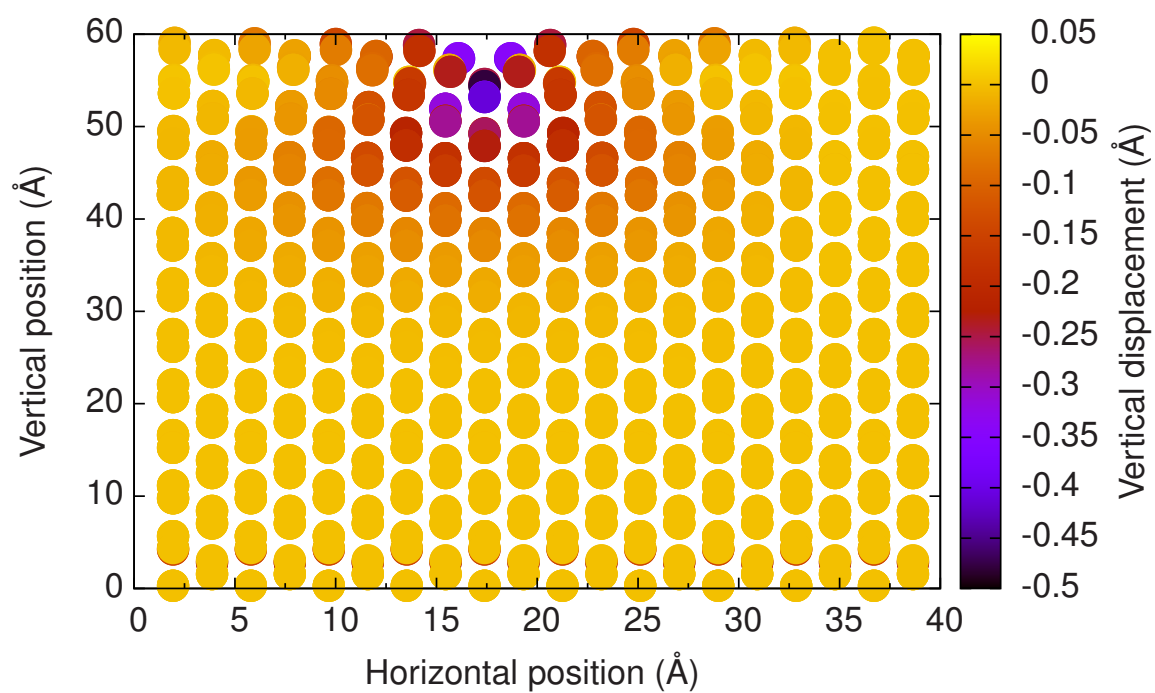


Figure 8.3 – The vertical displacements, compared to the perfect 2x1 lattice, when a DVL (missing dimer row near $x = 17.4$ Å). Atoms with negative displacements are shifted to the bottom.

compressive strain, which was done using the QM/MM scheme.

8.6.1 The formation energy of the DVL

The DVL formation is associated with the removal of atoms. Its formation energy must therefore be computed in the grand canonical ensemble, which requires the chemical potential associated with the surface atoms. The DVL formation energy can then be written as

$$E_f = E_{DVL} - E_{2 \times 1} + n_{vac} \mu_{dimer}, \quad (8.1)$$

where E_{DVL} is the system's total energy with DVL formed by removing n_{vac} dimers, $E_{2 \times 1}$ is the total energy of the perfect 2×1 surface reconstructed simulation box and μ_{dimer} is the chemical energy associated with a reconstructed dimer.

Previous studies used the bulk chemical potential as reference value for the missing surface atoms forming the DVL. This choice is justified by considering that it is equivalent to using a sink and source of atoms at the edge of a terrace, since the displaced atom will cover what was previously a surface atom that becomes a bulk atom [34, 141, 201].

It is also possible to define a surface chemical potential as

$$\mu_{dimer} = \mu_{bulk} + \frac{\gamma_{2 \times 1}}{n_{dimer}}, \quad (8.2)$$

where $\gamma_{2 \times 1}$ is the surface energy of a perfect 2×1 reconstructed surface and n_{dimer} is the number of dimers on the 2×1 reconstructed surface. This is equivalent to considering our boundary is an infinite reservoir of surface dimers. Since our quantum system is H-passivated, we get:

$$\mu_{dimer} = (E_{2 \times 1} - \gamma_{passivated} - n_{bulk} \mu_{bulk}) / n_{dimer}, \quad (8.3)$$

where, H-passivated surface energy $\gamma_{passivated}$ is given by:

$$\gamma_{passivated} = (E_{H-terminated} - n_{bulk} \mu_{bulk}) / 2. \quad (8.4)$$

and μ_{bulk} is computed using a 216 atom box with periodic boundary conditions. $\gamma_{passivated}$ is computed using a system with 8 Si layers and two H-terminated surfaces

These quantities are computed for 0 % and 4 % biaxial strain. Since we are using a slab configuration, μ_{bulk} must account for the fact that the system can relax vertically when under biaxial strain. Thus, the vertical size of the periodic box used to compute the bulk chemical potential under compressive strain is adjusted using the experimental Poisson ratio of Si (0.22).

We report the formation energies E_f for this slab with and without compressive strain in table 8.I. The choice of chemical potential has the expected result. Since the surface cohesive energy is less than that of the bulk, the DVL formation energies are shifted to higher values when using μ_{dimer} rather than μ_{bulk} . DVLs are therefore favored when using the bulk chemical potential. These important shifts in formation energy, depending on the source and drain used for the calculation, indicate that results should be interpreted with care as the choice of the reference chemical potential can influence the relative stability just as much as biasing the potential energy.

Indeed, while the DVL is formed at no cost in the unstrained silicon sample when using the bulk chemical potential, the formation energy computed with respect to a surface chemical potential suggests rather that the DVL is unstable at zero pressure. For a box under compressive strain, DFT results using either chemical potentials suggest a stable DVL. Interestingly, the Stillinger-Weber potential shows contradicting stability whether one uses the bulk or surface reconstructed chemical potential. This result is not surprising, since this classical potential is well-known to predict bulk properties better than surface properties.

Experiments systematically show the presence of vacant dimers (but not DVLs) on the unstrained Si(001) surface. They are formed when cleaning the surface and survive annealing [207]. In one study [90], when carefully avoiding metal contamination, 1.7 % of dimers are vacant, forming mostly single vacancies, a percentage independent of the annealing temperature. This indicates that vacant dimers are caused by a mechanical effect (surface cleaning) and not a thermodynamical effect. In another study [3], 9 % of dimers are vacant, forming small clusters. In both cases, DVLs are not seen. However,

former computations show that DVLs are more stable than individual dimer vacancies [16, 34, 97, 137, 141, 191]. The density of dimer vacancies and the thermodynamics are probably not strong enough to drive the kinetics that would lead to DVLs. If one contaminates the Si(001) surface with Ni, DVLs will appear [90].

These experimental results, where DVLs do not systematically form on clean, unstrained, Si(001) surfaces, show that the use of the bulk chemical potential is inappropriate. They also cast doubts on the use of the Stillinger-Weber potential to predict formation energies of surface structures.

8.6.2 Displacements relative to the perfect surface

We report the vertical and horizontal displacements of atoms, compared to a perfect 2x1 surface. We illustrate these displacements in figures 8.2 and 8.3 for the surface with no biaxial strain. We can see that near the DVL, there are greater displacements, except for horizontal displacements right under the DVL. Atoms are shifted towards the bottom and towards the DVL. This is in qualitative agreement with former experimental and theoretical studies.

Quantitative comparisons with surface x-ray diffraction (SXRD) [208] are shown in figures 8.4 and 8.5. One should note that the experiments were performed on a 2x9 reconstructed surface, while our calculations were done on a 2x10 reconstructed surface.

Concerning the horizontal displacements, most features are identical in the experiments and our computations. However, the magnitude of these displacements are greater in our calculations. The experiments show a maximum atomic displacement of 0.4 Å,

Tableau 8.I – DFT and Stillinger-Weber (SW) formation energy E_f of DVLs (eV per vacant dimer). We report formation energies using μ_{bulk} , the bulk chemical potential, and μ_{dimer} , the surface chemical potential, as explained in the text.

Method	Chemical potential	E_f no strain	E_f 4% strain
DFT	μ_{dimer}	2.28 eV	-1.09 eV
DFT	μ_{bulk}	-0.11 eV	-1.41 eV
SW	μ_{dimer}	2.85 eV	1.56 eV
SW	μ_{bulk}	0.20 eV	-1.01 eV

while our calculation predict displacements of up to 0.6 Å.

Concerning vertical displacements, our Si-only computations and the Ge/Si SXRD data have some common features regarding vertical displacements, albeit significant differences.

In the SXRD case, displacements are very large in the first layer (up to 1 Å), and swiftly decrease as we look at deeper layers, in a monotonic fashion (up to 0.57 Å in the second layer, 0.23 Å in the third and 0.18 Å in the fourth). Displacements increase as we approach the DVL, with no displacements far from the DVL.

In our calculations, vertical displacements also increase as we approach the DVL, with no displacements far from the DVL. But these displacement are of a smaller magnitude in the first layer (up to 0.25 Å) than in the experimental case. They are of a comparable magnitude in the second and third layer. The fourth layer shows larger displacements in our calculation than in the experiments, close to the DVL (up to 0.5 Å in our calculations and 0.08 Å in the experiment). While vertical displacements reported in the experiment dampen to less than 0.05 Å in the sixth layer, such displacements are measured in our Si-only sample up to the seventeenth layer.

Concerning the strained versus unstrained sample, vertical displacements are smaller in the strained sample (in the center of figure 8.5) than in our unstrained sample (the lines on the left of figure 8.5). For instance, the largest displacement in the fourth layer is 0.4 Å for the strained sample compared to 0.5 Å for the unstrained slab.

For horizontal displacements, the differences between our computations and the experiments are related to the presence of Si in our top layers, in contrast to Ge in the experimental study. The first-neighbor interatomic distance in Ge is about 0.2 Å greater than in Si. Thus, the displacement in the top surface atoms need to execute to form stable bonds at the DVL should be that much smaller. This is in fact what we observe (0.6 Å versus 0.4 Å). Also, we notice that for the sample with 4 % biaxial strain (plotted in the center of figure 8.4), horizontal displacements are slightly smaller than those in the unstrained case, as expected.

For vertical displacement, the differences between the experiment and our calculations are also related to the presence of Si in our top layers, in contrast to Ge in the

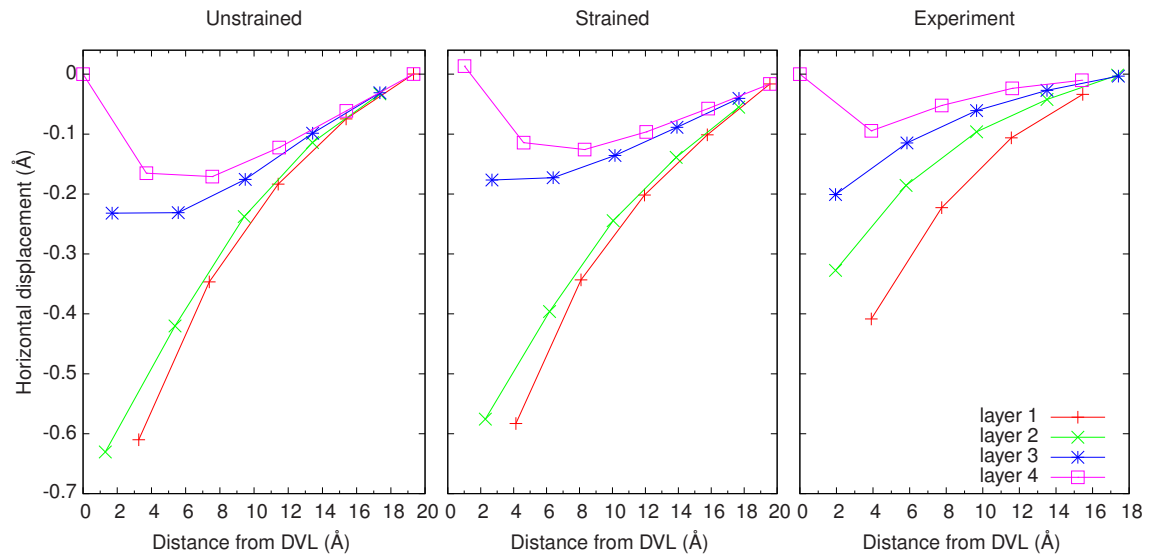


Figure 8.4 – The horizontal displacements, compared to the perfect 2x1 lattice. The points on the left side of the panel are for the unstrained sample, the points in the center are for the sample with 4% biaxial strain, and the points to the right are the experimental values. The points in the center and the right of the panel are shifted for clarity. The experimental data is reported in Ref. [208].

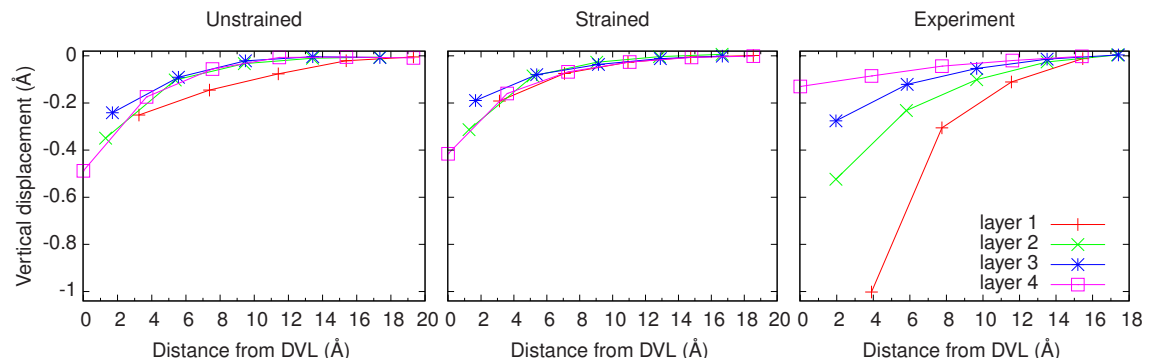


Figure 8.5 – The vertical displacements, compared to the perfect 2x1 lattice. The points on the left side of the panel are for the unstrained sample, the points in the center are for the sample with 4% biaxial strain, and the points to the right are the experimental values. The points in the center and the right of the panel are shifted for clarity. One experimental data point (corresponding to a -1.0 \AA vertical displacement) in the first layer (red line) is omitted, for clarity. Experimental data is reported in Ref. [208].

experimental study. Indeed, as explained in the preceding paragraph, Si atoms in the top layer need to execute substantial displacement towards the DVL so to shorten their stretched atomic bonds (of the order of 0.2 \AA). These displacement are much lower in the Ge case. Furthermore, in the Ge/Si case (with 2 monolayers of Ge), the interface between the second and third layer has shorter equilibrium bonds than that between the first and second, which helps accommodate the displacements in the first layers. In our case, all equilibrium bond distances are equal, thus there is no such accommodation, leading to deep elastic deformations. This point is illustrated in figure 8.6. We see, near the DVL, that the atoms in the top two layers have over-extended bonds (by up to 0.1 \AA , which is an average over all bonds on the atom, in the second layer, near the DVL), while the atom just under the DVL, in the fourth layer, is under considerable compressive strain (its bonds lengths are 0.06 \AA too short, on average), caused by the top two layers that are converging on it. In the case where one replaces the two first layers with Ge, we would expect less tensile strain in the two top layers, less displacement, and less compressive strain on the atom under the DVL.

8.7 Ge/Si intermixing at the surface

An extensive ARTn/Metropolis [122] exploration of the energy landscape was performed, using the QM/MM slab with 24 atoms per layer and one Ge atom. We sampled more than a hundred metastable states and transition states. We found that the most stable configuration has the Ge adatom in the pedestal position, as in previous studies. However, we found the energy landscape to be very rugged (i.e. there are many local minima linked by saddle points with an energy barrier of a few tens of eV). Nevertheless, the computed diffusion barrier along the dimer row is 0.60 eV , in good agreement with previous studies.

In Uberuaga *et al.*'s seminal work [188], the authors find a path from the surface to the third layer with a maximum barrier of 1.3 eV . Starting from this configuration, we found a diffusion path from the third to the fourth layer with a lower activation barrier than that found by Uberuaga *et al.* [188] ($1.55 \text{ vs } 2.1 \text{ eV}$). This multi-step path

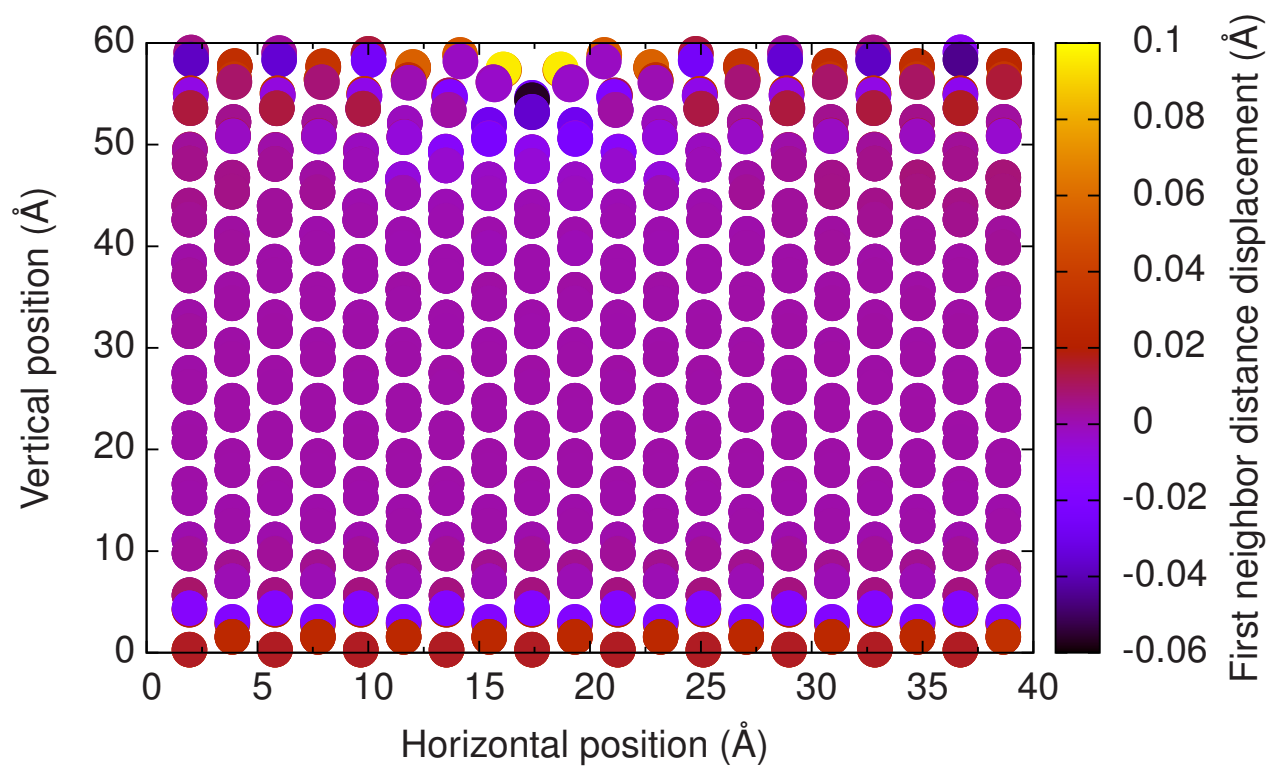


Figure 8.6 – The difference between average first-neighbor distance of each atom and the equilibrium bond length.

is illustrated in figure 8.7. Using harmonic transition state theory with a standard pre-exponential for surface diffusion of 100 THz, diffusion from the third to the fourth layer would be limited to once every 1.057 seconds at 600 K, which is coherent with deposition speeds of several ML / min. In principle, this means intermixing should be kinetically feasible at 600K.

Previous experimental studies have characterized the top two layers of Ge/Si under these experimental conditions, but no definitive data is available, to our knowledge, concerning deeper layers. Based on our simulation and previous thermodynamical computations [188], recalculated with $T=600$ K, we predict that the population of Ge in the fourth layer, at thermodynamical equilibrium should be close to two percent. However, results between 573 K and 773 K are ambiguous concerning this issue [132]. These theoretical findings warrant further experimental investigations.

8.8 Energetics of Ge mixing near the DVL

Finally, we look at the energetics of including a Ge atom at various positions in the unstrained 2xN reconstructed Si surface. We report values for the Ge adatom in pedestal position (except when above the DVL, where the Ge adatom is placed in the middle of the DVL), at different distances from the DVL, as well as values for a the Ge atom included as an interstitial defect in the second layer, at various distances from the DVL. The results are plotted in figure 8.8. Each configuration is minimized using our QM/MM scheme and FIRE. When placing the Ge atom just under the surface, it spontaneously diffuse above the DVL, in the same site as in the adatom case, confirming that there is important compressive strain under the DVL.

When placed in the pedestal position, the Ge adatom does not exhibit a strong preference for a site, as we vary the distance from the DVL. Surprisingly, when placed in the second layer, it seems the site next to the DVL is greatly preferred. It has a potential energy 0.22 eV lower than the other comparable sites in the second layer. This is coherent with our explanation of differences between vertical displacements in our calculations and SXRD experiments. It seems that the longer equilibrium Ge bonds near

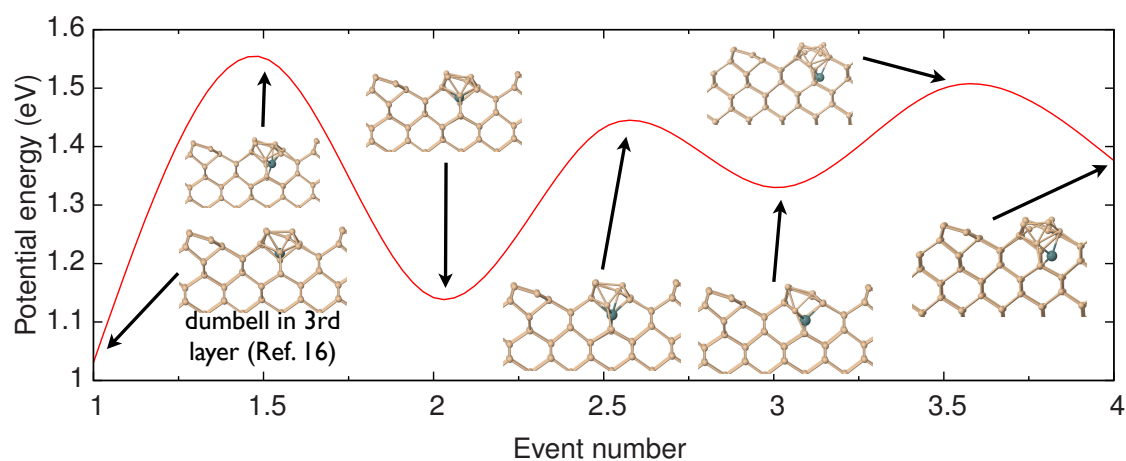


Figure 8.7 – The diffusion path from the third to the fourth layer. The first configuration corresponds to a dumbbell in the third layers, as explained in Ref. [188]. We show the potential energy at each minima (integers on the x-axis) and at the saddle points (half-integers on the x-axis). A spline interpolates the energy between minima and saddle points for clarity and estheticism. We show the atomic configurations as insets. Si atoms are in beige and the Ge atom in blue.

the DVL permit some level of strain relaxation.

We also substitutionally placed a Ge atom in the fourth layer, and minimized the configuration, at diverse distances from the DVL. The result is plotted in figure 8.8. The behavior is similar to the Ge/Si experimental case, i.e. an increasing energy cost as we approach the DVL. We expect this relationship to hold in deeper layers. One should note that the potential energy of the substitutional configuration cannot be directly compared to that of the two other types of configurations because it has one less Si atom. We thus shifted the potential energy so that it is zero when the Ge is placed under the DVL.

8.9 Conclusion

Using the QM/MM scheme led to relaxed configurations of lower energy than those using a QM-only computation, except when no defects or off-lattice structures are present. In the case of the DVL, the energy gain is of 0.30 eV per missing dimer, as reported in the results, and we observed significant off-lattice deformations up to the seventeenth layer.

We studied Ge mixing at the surface and found a pathway leading from the surface to the fourth layer with a lower activation barrier (1.55 eV) than that found in previous studies (2.1 eV). This is coherent with experiments that suggest, although ambiguously, that inter-diffusion can occur at temperatures lower than 773K. More empirical investigation is warranted.

The deformations exerted by the DVL, compared to the structure with no surface defects, seem to be very sensitive to the equilibrium bond length of atoms neighboring the DVL. The presence of Ge in the second and third layers, close to a DVL, seems favorable in contrast to the presence of Si in those sites. Germanium atoms' longer equilibrium bond length cause less compressive strain on the atoms below the DVL. This is a novel prediction that has not been confirmed or contradicted by experiments.

Concerning mixing in deeper layers in the presence of a DVL, we observe a low concentration of Ge near the DVL, because of high compressive strain, and a higher concentrations far from the DVL. This is in agreement with previous studies.

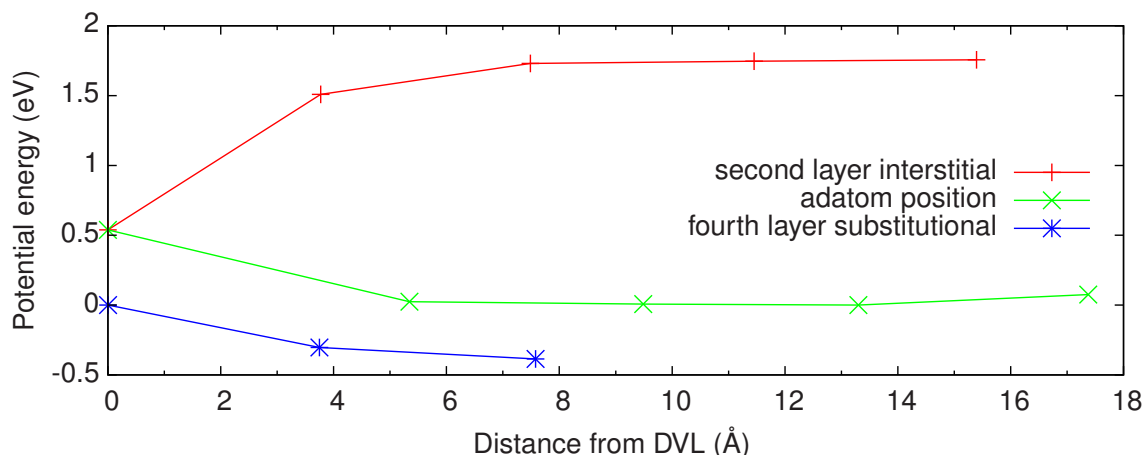


Figure 8.8 – The potential energy of various configuration with a $2\times N$ reconstructed Si surface, to which is added a Ge atom, as a function of the horizontal distance between the DVL and the Ge atom. In the second layer, the Ge atom is in an interstitial position. In the fourth layer, the Ge atom is in a substitutional position. The potential energy for the Ge in the fourth layer is shifted so that it is zero when placed under the DVL.

The results above demonstrate the importance of taking into account elastic effects when computing the structural properties of the Ge/Si (001) surface. Elastic deformation play an important role in this structure and should be taken into account to properly describe surface structures. These results also show an advantage of using an open-ended saddle search method. While this method has a quite large computational cost (we spent about 35 000 force calculations to explore nearly a hundred metastable and transition states), due to the rough energy landscape, we were able to find pathways with much faster rates than two-ended techniques.

Furthermore, our calculations stress the critical importance of the choice of chemical potential when computing formation energies of surface structures. While a convenient choice, the use of the bulk chemical potential, results in predicting that DVLs spontaneously appear on unstrained Si(001), choosing the surface dimers binding energy as a chemical potential results in predicting that compressive strain is necessary for the DVL to appear. These results remind us of the ambiguities involved in computing formation free energies in a grand canonical ensemble. If one wants to determine with precision the adequate chemical potential, large simulations in the canonical ensemble would be

required. Also, our work shows that the use of the Stillinger-Weber potential reproduces the DFT results when choosing the bulk binding energy as a chemical potential to predict the DVL formation energy, but fails when using the surface binding energy.

8.10 acknowledgments

We are grateful to G. Renaud and T. Zhou for insightful discussions. We thank Calcul Québec for generous allocation of computer resources. This work benefited from the financial support of NanoQuébec, the Fonds québécois de recherche sur la nature et les technologies, the Natural Science and Engineering Research council of Canada and the Canada Research Chair Foundation.

CHAPITRE 9

CONCLUSION

Procédons à une brève récapitulation des contributions à la science présentées tout au long de cette thèse. Certaines de ces contributions sont de nature méthodologiques, alors que d'autres améliorent notre compréhension de la physique de la structure des semi-conducteurs et des matériaux désordonnés.

Du côté méthodologique, nous avons considérablement amélioré la performance d'ARTn, de même qu'introduit une implémentation QM/MM de la technique, de façon à tenir compte de la capacité du volume à absorber une partie des déformation élastiques en surface. Aussi, nous avons contribué significativement au développement de l'algorithme ART-cinétique, permettant la simulations de systèmes à grande échelle sur des temps frôlant la seconde, utilisant de façon efficace des machines de calcul parallèles. Ces avancées sont significatives et ont permis de pousser plus loin la frontière du possible pour les simulations atomistiques. Sans mauvais jeu de mots, il s'agit de l'état-de-l'art dans le domaine.

Du côté de l'avancement du savoir, nous avons présenté plusieurs contributions. La plus importante est l'introduction du modèle "réinitialiser et relaxer" ("replenish-and-relax") pour expliquer la relaxation logarithmique dans un exemple typique de matériau désordonné: le silicium cristallin post-implantation ionique. Nous avons montré que le système devient limité cinétiquement par des configurations dont la stabilité augmente avec le temps, qui doivent être "déverrouiller" ("unlocked"), qui ne mènent pas directement à une relaxation, mais qui permettent plutôt de réinitialiser le paysage énergétique local en y introduisant plusieurs événements activés exothermiques qui permettront au système de relaxer. Ce modèle découle directement de nos simulations, qui expliquent des données expérimentales obtenues par nanocalorimétrie, ce que le modèle de relaxation le plus communément accepté, le modèle des paires I-V, ne permet pas.

Toujours en lien avec le silicium post-bombardement, nous avons découvert que des régimes distincts expliquent la relaxation d'une cascade de défauts. Nous avons égale-

ment identifié trois types généraux d'événements activés menant à l'émission de chaleur: les annihilations de défauts, leur agrégation et leur réorganisation. La contribution relative de chaque type d'événement à la chaleur totale relâchée lors des recuit est également discutée. À notre connaissance, il s'agit d'une première démonstration que tous ces mécanismes contribuent à la relaxation. Nous montrons aussi que l'entropie configurationnelle joue un rôle non-négligeable pour limiter la cinétique du recuit à un taux logarithmique.

Nous avons aussi amélioré notre compréhension de la structure de la couche de mouillage du Ge/Si déposé sur Si(001). D'abord en discutant de l'importance du choix de potentiel chimique lors du calcul de l'énergie de formation de défauts en surface, puis en différenciant, à l'aide de calculs *ab initio*, les effets des contraintes en compression des effets associés au mélange Si/Ge sur la structure atomistique d'une surface avec une reconstruction $2 \times N$, i.e. où se trouve une ligne de lacunes de dimères (DVL). Le même article confirme aussi que l'inter-diffusion du Ge en surface vers la quatrième sous-couche est plus probable loin de la DVL et abaisse la température seuil nécessaire à cette inter-diffusion par plus de 100 K.

Nous croyons que l'avenir des méthodes numériques atomistiques pour la simulation de matériaux est voué à un bel avenir. Dans l'immédiat, plusieurs pistes sont à envisager. D'un point de vue méthodologique, il serait important qu'ART-cinétique aille au-delà d'un pré-facteur fixe. L'implémentation de méthodes basées sur la théorie harmonique de l'état de transition ou même de méthodes comme l'intégration thermodynamique, pourrait apporter des informations importantes. On doit également trouver une façon de traiter plus efficacement des systèmes où plusieurs oscillateurs indépendants dominent la cinétique du système. Un traitement par une méthode des bassins localisée est une avenue intéressante.

Aussi, nous croyons qu'il serait intéressant de simuler d'autres systèmes désordonnés susceptibles de relaxer de façon logarithmique et de vérifier si le modèle "réinitialiser et relaxer" s'applique également à ces systèmes. De plus, il n'est pas clair pourquoi les barrières d'activation pour "déverrouiller" le système augmentent de façon logarithmique. Une caractérisation plus détaillée de ces événements pourrait apporter des éléments de

réponse à cette question.

Le cas Ge/Si pose un problème de taille. D'un côté, beaucoup de questions quant aux détails de la formation et de l'évolution des boîtes quantiques sont sans réponses et pourraient être résolues par l'utilisation d'un algorithme comme ART-cinétique. De l'autre, nos travaux semblent indiquer que l'utilisation de potentiels empiriques pour décrire des processus en surface est un jeu périlleux, alors que l'utilisation de codes de structure électronique est trop coûteuse pour mener de tels calculs. Pour aller de l'avant, il faudra soit démontrer de façon convaincante la validité et les limites de l'utilisation des potentiels empiriques en surface, soit attendre des avancées technologiques et théoriques qui permettraient de procéder à de tels calculs basés sur la mécanique quantique.

Il est intéressant de noter qu'avant le développement méthodologique présenté ici, les méthodes de simulation entièrement atomistiques, capable de gérer des déformations élastiques, étaient limitées à des temps de l'ordre de la microseconde. Notre travail offre une alternative capable de se rendre à la seconde de temps simulé, une amélioration d'un facteur un million. Bien que significative, cette accélération ne permet pas de simuler l'évolution structurale, atome par atome, en temps réel. Pour cela, il faudrait accélérer les simulations par un autre facteur un million. C'est un défi de taille, peut-être irréalisable. Le relever serait une aventure audacieuse, dont la récompense est à la hauteur du risque.

Enfin, il faut mentionner que ces projets de recherche sont des cas de figure de synergies entre les approches expérimentales et numériques. Les résultats de l'une renforcent ceux de l'autre. La combinaison des expertises nous a permis de formuler des conclusions plus robustes et convaincantes. Sans cela, nous aurions été obligé de prendre une position davantage spéculative. Nous espérons aussi que ce type d'approche combinée suscitera un intérêt marqué pour nos travaux chez les deux communautés, les expérimentateurs et les théoriciens, ingrédient indispensable pour leur assurer un impact social significatif.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. J Ackland, M I Mendeleev, D J Srolovitz, S Han et A V Barashev. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in alpha-iron. *J. Phys.-Condens. Mat.*, 16(27):S2629–S2642, 2004.
- [2] B. J. Alder et Wainwright T.E. Studies in molecular dynamics. i. general method. *J Chem Phys*, 31(2):459–466, 1959.
- [3] O. L. Alerhand, A. Nihat Berker, J. D. Joannopoulos, David Vanderbilt, R. J. Hamers et J. E. Demuth. Finite-temperature phase diagram of vicinal si(100) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 64:2406–2409, May 1990.
- [4] M. P. Allen et D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon, New York, 1987. ISBN 0-19-855375-7.
- [5] A Amir, Y Oreg et Y Imry. Inaugural article: On relaxations and aging of various glasses. *PNAS*, 109(6):1850–1855, Feb 2012.
- [6] Y. Anahory, M. Guihard, D. Smeets, R. Karmouch, F. Schiettekatte, P. Vasseur, P. Desjardins, L. Hu, L.H. Allen, E. Leon-Gutierrez et J. Rodriguez-Viejo. Fabrication, characterization and modeling of single-crystal thin film calorimeter sensors. *Thermochim. Acta*, 510(1-2):126, 2010.
- [7] Yonathan Anahory. Mécanismes de recuit dans le silicium implanté par faisceau d’ion caractérisés par nanocalorimétrie. *Thèse de doctorat, Université de Montréal*, 2011.
- [8] L. Andreozzi, M. Faetti, M. Giordano et D. Palazzuoli. Enthalpy relaxation of low molecular weight pmma: a strategy to evaluate the tool narayanaswamy moynihan model parameters. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:S1215–S1226, 2003.
- [9] N Anento, A Serra et Yu. N Osetsky. Atomistic study of multimechanism diffusion by self-interstitial defects in alpha-fe. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 18(2):025008, 2010.

- [10] Larisa V Arapkina et Vladimir A Yuryev. Nucleation of ge quantum dots on the si (001) surface. *Physical Review B*, 82(4):045315, 2010.
- [11] Larisa V Arapkina et Vladimir A Yuryev. An initial phase of ge hut array formation at low temperature on si (001). *Journal of Applied Physics*, 109:104319, 2011.
- [12] Larisa V Arapkina et Vladimir A Yuryev. Nucleation of ge clusters at high temperatures on ge/si (001) wetting layer. *Journal of Applied Physics*, 111(9):094307–094307, 2012.
- [13] G T Barkema et N Mousseau. High-quality continuous random networks. *Phys. Rev. B*, 62(8):4985–4990, 2000.
- [14] G T Barkema et Normand Mousseau. Event-based relaxation of continuous disordered systems. *Phys. Rev. Lett.*, 77(21):4358–4361, 1996.
- [15] MJ Beck, RD Schrimpf, DM Fleetwood et ST Pantelides. Disorder-recrystallization effects in low-energy beam-solid interactions. *Physical review letters*, 100(18):185502, 2008.
- [16] MJ Beck, A Van de Walle et M Asta. Surface energetics and structure of the ge wetting layer on si (100). *Physical Review B*, 70(20):205337, 2004.
- [17] C. S Becquart et C Domain. Introducing chemistry in atomistic kinetic monte carlo simulations of fe alloys under irradiation. *Phys. Status Solidi B*, 247(1):9–22, 2010.
- [18] Laurent Karim Béland, Peter Brommer, Fedwa El-Mellouhi, Jean-François Joly et Normand Mousseau. Kinetic activation-relaxation technique. *Physical Review E*, 84(4):046704, 2011.
- [19] Laurent Karim Béland et et al. Replenish and relax: explaining logarithmic annealing of c-si. *soumis à Physical Review Letters*, à venir(à venir):à venir, 2013.

- [20] Erik Bitzek, Pekka Koskinen, Franz Gähler, Michael Moseler et Peter Gumbsch. Structural relaxation made simple. *Physical review letters*, 97(17):170201, 2006.
- [21] Felix Bloch. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für physik*, 52(7-8):555–600, 1929.
- [22] Roland Böhmer, KL Ngai, CA Angell et DJ Plazek. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *J. Chem. Phys.*, 99(5):4201–4209, 1993.
- [23] Max Born et Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [24] VA Borodin. Molecular dynamics simulation of annealing of post-ballistic cascade remnants in silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 282:33–37, 2012.
- [25] A. B. Bortz, M. H. Kalos et J. L. Lebowitz. A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. *J. Comp. Phys.*, 17(1):10–18, 1975.
- [26] Peter Brommer et Normand Mousseau. Comment on mechanism of void nucleation and growth in bcc fe: Atomistic simulations at experimental time scales. *Phys. Rev. Lett.*, 108:219601, May 2012.
- [27] K. Brunner. Si/Ge nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 65:27–72, janvier 2002.
- [28] E Bussmann et BS Swartzentruber. Ge diffusion at the si (100) surface. *Physical review letters*, 104(12):126101, 2010.
- [29] E Cances, F Legoll, M-C Marinica, K Minoukadeh et F Willaime. Some improvements of the activation-relaxation technique method for finding transition pathways on potential energy surfaces. *The Journal of chemical physics*, 130: 114711, 2009.

- [30] M-J Caturla, T Díaz de La Rubia, LA Marques et GH Gilmer. Ion-beam processing of silicon at kev energies: A molecular-dynamics study. *Physical Review B*, 54(23):16683, 1996.
- [31] S Cereda et F Montalenti. Si/ge exchange mechanisms at the ge (105) surface. *Physical Review B*, 81(12):125439, 2010.
- [32] K. Chen et K. S. Schweizer. Molecular theory of physical aging in polymer glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 98:167802, 2007.
- [33] Mykyta V Chubynsky, H Vocks, G T Barkema et Normand Mousseau. Exploiting memory in event-based simulations. *J. Non-Cryst. Solids*, 352(42-49):4424–4429, 2006.
- [34] Cristian V Ciobanu, Dhananjay T Tambe et Vivek B Shenoy. Comparative study of dimer-vacancies and dimer-vacancy lines on si (001) and ge (001). *Surface science*, 556(2):171–183, 2004.
- [35] S Coffa, J M Poate, D C Jacobson, W Frank et W Gustin. Determination of diffusion mechanisms in amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 45(15):8355–8358, 1992.
- [36] S Coffa, J M Poate, D C Jacobson et A Polman. Impurity trapping and gettering in amorphous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 58(25):2916–2918, 1991.
- [37] L Cugliandolo et J Kurchan. Analytical solution of the off-equilibrium dynamics of a long-range spin-glass model. *Phys. Rev. Lett.*, 71(1):173–176, Jul 1993.
- [38] Ingrid Daubechies et al. *Ten lectures on wavelets*, volume 61. SIAM, 1992.
- [39] Paul Dixon, Lei Wu, Sidney Nagel, Bruce Williams et John Carini. Scaling in the relaxation of supercooled liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 65(9):1108–1111, Aug 1990.
- [40] SE Donnelly, RC Birtcher, VM Vishnyakov et G Carter. Annealing of isolated amorphous zones in silicon. *Applied physics letters*, 82(12):1860–1862, 2003.

- [41] JPK Doye et DJ Wales. Surveying a potential energy surface by eigenvector-following. *Z. Phys. D*, 40:194, 1997.
- [42] M Durandurdu, David A Drabold et N Mousseau. Approximate ab initio calculations of electronic structure of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 62(23):15307–15310, 2000.
- [43] M Yu Efremov, F Schiettekatte, M Zhang, EA Olson, AT Kwan, RS Berry et LH Allen. Discrete periodic melting point observations for nanostructure ensembles. *Physical review letters*, 85(17):3560, 2000.
- [44] Mikhail Yu Efremov, Eric A Olson, Ming Zhang, François Schiettekatte, Zishu Zhang et Leslie H Allen. Ultrasensitive, fast, thin-film differential scanning calorimeter. *Review of scientific instruments*, 75(1):179–191, 2004.
- [45] Fedwa El-Mellouhi et Normand Mousseau. Charge-dependent migration pathways for the ga vacancy in gaas. *Physical Review B*, 74(20):205207, 2006.
- [46] Fedwa El-Mellouhi, Normand Mousseau et Laurent J Lewis. Kinetic activation-relaxation technique: An off-lattice self-learning kinetic monte carlo algorithm. *Phys. Rev. B*, 78(15):153202, 2008.
- [47] Fedwa El-Mellouhi, Normand Mousseau et Pablo Ordejón. Sampling the diffusion paths of a neutral vacancy in silicon with quantum mechanical calculations. *Phys. Rev. B*, 70(20):205202, 2004.
- [48] E. Engel et R.M. Dreizler. *Density Functional Theory: An Advanced Course*. Texts and Monographs in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2011. ISBN 9783642140907.
- [49] Yue Fan, Akihiro Kushima, Sidney Yip et Bilge Yildiz. Mechanism of void nucleation and growth in bcc fe: Atomistic simulations at experimental time scales. *Phys. Rev. Lett.*, 106(12):125501, 2011.
- [50] RP Feynman. Forces in molecules. *Physical Review*, 56(4):340, 1939.

- [51] Kirsten A Fichthorn et W H Weinberg. Theoretical foundations of dynamic monte-carlo simulations. *J. Chem. Phys.*, 95(2):1090–1096, 1991.
- [52] Stephen M Foiles. Detailed characterization of defect production in molecular dynamics simulations of cascades in si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 255(1):101–104, 2007.
- [53] Chu-Chun Fu, Jacques Dalla Torre, François Willaime, Jean-Louis Bocquet et Alain Barbu. Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron. *Nature Mater.*, 4(1):68–74, 2005.
- [54] Chu-Chun Fu, François Willaime et Pablo Ordejón. Stability and mobility of mono- and di-interstitials in alpha-fe. *Phys. Rev. Lett.*, 92(17):175503, 2004.
- [55] Patrick Ganster, Laurent Karim Béland et Normand Mousseau. First stages of silicon oxidation with the activation relaxation technique. *Physical Review B*, 86(7):075408, 2012.
- [56] Luigi Genovese, Alexey Neelov, Stefan Goedecker, Thierry Deutsch, Seyed Ali-reza Ghasemi, Alexander Willand, Damien Caliste, Oded Zilberberg, Mark Rayson, Anders Bergman et al. Daubechies wavelets as a basis set for density functional pseudopotential calculations. *The Journal of chemical physics*, 129:014109, 2008.
- [57] Luigi Genovese, Brice Videau, Matthieu Ospici, Thierry Deutsch, Stefan Goedecker et Jean-François Méhaut. Daubechies wavelets for high performance electronic structure calculations: The bigdft project. *Comptes Rendus Mécanique*, 339(2):149–164, 2011.
- [58] MRJ Gibbs, JE Evetts et JA Leake. Activation energy spectra and relaxation in amorphous materials. *Journal of Materials Science*, 18(1):278–288, 1983.

- [59] George H Gilmer, T Diaz de la Rubia, D M Stock et M Jaraiz. Diffusion and interactions of point-defects in silicon: molecular dynamics simulations. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B*, 102(1-4):247–255, 1995.
- [60] Samuel Glasstone, Keith James Laidler et Henry Eyring. *The theory of rate processes: the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*. McGraw-Hill Book Company, inc., 1941.
- [61] Fred Glover et Manuel Laguna. *Tabu Search*. Kluwer Academic, Norwell, MA, 1997. ISBN 079239965X.
- [62] Stefan Goedecker. Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems. *The Journal of chemical physics*, 120:9911, 2004.
- [63] I Goldfarb, JHG Owen, PT Hayden, DR Bowler, K Miki et GAD Briggs. Gas-source growth of group iv semiconductors: Iii. nucleation and growth of ge/si (001). *Surface science*, 394(1):105–118, 1997.
- [64] Anthony Goodrow, Alexis T Bell et Martin Head-Gordon. Development and application of a hybrid method involving interpolation and ab initio calculations for the determination of transition states. *The Journal of chemical physics*, 129: 174109, 2008.
- [65] Hans Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*. Franz Deuticke, 1937.
- [66] Graeme Henkelman et Hannes Jónsson. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *J. Chem. Phys.*, 111(15):7010–7022, 1999.
- [67] Graeme Henkelman, Blas P Uberuaga et Hannes Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113:9901, 2000.

- [68] Hartmut Hensel et Herbert M Urbassek. Implantation and damage under low-energy si self-bombardment. *Physical Review B*, 57(8):4756, 1998.
- [69] Andreas Heyden, Alexis T Bell et Frerich J Keil. Efficient methods for finding transition states in chemical reactions: Comparison of improved dimer method and partitioned rational function optimization method. *The Journal of chemical physics*, 123:224101, 2005.
- [70] Gerhard Hobler et Gustav Otto. Status and open problems in modeling of as-implanted damage in silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6(1):1–14, 2003.
- [71] Pierre Hohenberg et Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [72] F Hontinfinde, A Rapallo et R Ferrando. Numerical study of growth and relaxation of small c-60 nanoclusters. *Surf. Sci.*, 600(5):995–1003, 2006.
- [73] J Hoshen et R Kopelman. Percolation and cluster distribution. i. cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. *Physical Review B*, 14(8):3438, 1976.
- [74] Li Huang, Guang-Hong Lu, Feng Liu et XG Gong. First-principles study of adsorption and diffusion on ge/si (001)-(2× 8) and ge/si (105)-(1× 2) surfaces. *Surface science*, 601(14):3067–3072, 2007.
- [75] M Jaraiz, GH Gilmer, JM Poate et T Diaz De La Rubia. Atomistic calculations of ion implantation in si: Point defect and transient enhanced diffusion phenomena. *Applied physics letters*, 68(3):409–411, 1996.
- [76] R A Johnson. Interstitials and vacancies in $\hat{\text{I}}\text{s}$ iron. *Phys. Rev.*, 134(5A):A1329–A1336, 1964.
- [77] Jean-François Joly, Laurent Karim Béland, Peter Brommer, Fedwa El-Mellouhi et Normand Mousseau. Optimization of the kinetic activation-relaxation tech-

- nique, an off-lattice and self-learning kinetic monte-carlo method. Dans *Journal of Physics: Conference Series*, volume 341, page 012007. IOP Publishing, 2012.
- [78] Jean-Francois Joly, Laurent Karim Béland, Peter Brommer et Normand Mousseau. Contribution of vacancies to relaxation in amorphous materials: A kinetic activation-relaxation technique study. *Physical Review B*, 87(14):144204, 2013.
- [79] Jean-François Joly. Relaxation des défauts dans le silicium amorphe. *Thèse de doctorat, Université de Montréal*, 2013.
- [80] Houssem Kallel, Normand Mousseau et Francois Schiettekatte. Evolution of the potential-energy surface of amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 105(4):045503, 2010.
- [81] Abdelkader Kara, Oleg Trushin, Handan Yildirim et Talat S Rahman. Off-lattice self-learning kinetic monte carlo: application to 2d cluster diffusion on the fcc(111) surface. *J. Phys.-Condens. Mat.*, 21(8):084213, 2009.
- [82] R Karmouch, Y Anahory, J-F Mercure, D Bouilly, M Chicoine, G Bentoumi, R Leonelli, YQ Wang et F Schiettekatte. Damage evolution in low-energy ion implanted silicon. *Physical Review B*, 75(7):075304, 2007.
- [83] R Karmouch, J-F Mercure et F Schiettekatte. Nanocalorimeter fabrication procedure and data analysis for investigations on implantation damage annealing. *Thermochimica acta*, 432(2):186–191, 2005.
- [84] Johannes Kästner et Paul Sherwood. Superlinearly converging dimer method for transition state search. *The Journal of chemical physics*, 128:014106, 2008.
- [85] G Katsaros, G Costantini, M Stoffel, R Esteban, AM Bittner, A Rastelli, U Denker, OG Schmidt et K Kern. Kinetic origin of island intermixing during the growth of ge on si (001). *Physical Review B*, 72(19):195320, 2005.
- [86] Suwit Kiravittaya, Armando Rastelli et Oliver G Schmidt. Advanced quantum dot configurations. *Reports on Progress in Physics*, 72(4):046502, 2009.

- [87] A. Knoll, D. Wiesmann, B. Gotsmann et U. Duerig. Relaxation kinetics of nanoscale indents in a polymer glass. *Phys. Rev. Lett.*, 102:117801, 2009.
- [88] Young-Jo Ko, Kang-Ho Park, Jeong Sook Ha et Wan Soo Yun. Ab initio study of the mixed dimer formation in ge growth on si (100). *Physical Review B*, 60(11): 8158, 1999.
- [89] Walter Kohn et Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [90] Ja-Yong Koo, Jae-Yel Yi, Chanyong Hwang, Dal-Hyun Kim, Sekyung Lee et Dong-Hyuk Shin. Dimer-vacancy defects on the si (001)- 2×1 and the ni-contaminated si (001)- $2 \times n$ surfaces. *Physical Review B*, 52(24):17269, 1995.
- [91] AV Krashennnikov et K Nordlund. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. *Journal of applied physics*, 107(7):071301–071301, 2010.
- [92] Peter Krüger et Johannes Pollmann. Dimer reconstruction of diamond, si, and ge (001) surfaces. *Physical review letters*, 74(7):1155, 1995.
- [93] Yuko Kumeda, David J Wales et Lindsey J Munro. Transition states and rearrangement mechanisms from hybrid eigenvector-following and density functional theory.: application to c10h10 and defect migration in crystalline silicon. *Chemical physics letters*, 341(1):185–194, 2001.
- [94] Cornelius Lanczos. *Applied Analysis*. Dover, New York, 1988.
- [95] Kevin Levasseur-Smith et Normand Mousseau. Ab initio study of the diffusion mechanisms of gallium in a silicon matrix. *The European Physical Journal B*, 64(2):165–172, 2008.
- [96] Kevin Levasseur-Smith et Normand Mousseau. Numerical characterization of the ga interstitial self-diffusion mechanisms in gaas. *Journal of Applied Physics*, 103(11):113502–113502, 2008.

- [97] K Li, DR Bowler et MJ Gillan. Tight binding studies of strained ge/si (001) growth. *Surface Science*, 526(3):356–366, 2003.
- [98] Frederick A Lindemann. Ueber die berechnung molekularer eigenfrequenzen. *Phys. Z*, 11:609–612, 1910.
- [99] Dong C Liu et Jorge Nocedal. On the limited memory bfgs method for large scale optimization. *Mathematical programming*, 45(1-3):503–528, 1989.
- [100] Feng Liu, Fang Wu et MG Lagally. Effect of strain on structure and morphology of ultrathin ge films on si (001). *Chemical reviews*, 97(4):1045–1062, 1997.
- [101] Zhong-Yi Lu, Feng Liu, Cai-Zhuang Wang, XR Qin, BS Swartzentruber, MG Lagally et Kai-Ming Ho. Unique dynamic appearance of a ge-si ad-dimer on si (001). *Physical review letters*, 85(26):5603, 2000.
- [102] Zhong-Yi Lu, CZ Wang et KM Ho. Mixed size ad-dimer on si (001): diffusion triggers intermixing. *Surface science*, 506(3):L282–L286, 2002.
- [103] Eduardo Machado-Charry, Laurent Karim Béland, Damien Caliste, Luigi Genovese, Thierry Deutsch, Normand Mousseau et Pascal Pochet. Optimized energy landscape exploration using the ab initio based activation-relaxation technique. *J. Chem. Phys.*, 135(3):034102, 2011.
- [104] Eduardo Machado-Charry, Laurent Karim Béland, Damien Caliste, Luigi Genovese, Thierry Deutsch, Normand Mousseau et Pascal Pochet. Optimized energy landscape exploration using the ab initio based activation-relaxation technique. *The Journal of chemical physics*, 135:034102, 2011.
- [105] Rachid Malek et Normand Mousseau. Dynamics of lennard-jones clusters: A characterization of the activation-relaxation technique. *Phys. Rev. E*, 62(6):7723–7728, 2000.
- [106] L Malerba, G. J Ackland, C. S Becquart, G Bonny, C Domain, S. L Dudarev, Chun-Chun Fu, D Hepburn, Mihai-Cosmin Marinica, P Olsson, R. C Pasianot, J. M

- Raulot, F Soisson, D. A Terentyev, E Vincent et François Willaime. Ab initio calculations and interatomic potentials for iron and iron alloys: Achievements within the perfect project. *J. Nucl. Mater.*, 406(1):7–18, 2010.
- [107] L Malerba, Mihai-Cosmin Marinica, N Anento, C Bjorkas, H Nguyen, C Domain, F Djurabekova, P Olsson, K Nordlund, A Serra, D. A Terentyev, François Willaime et C. S Becquart. Comparison of empirical interatomic potentials for iron applied to radiation damage studies. *J. Nucl. Mater.*, 406(1):19–38, 2010.
- [108] Marc-Andre Malouin, Fedwa El-Mellouhi et Normand Mousseau. Gallium self-interstitial relaxation in GaAs: An ab initio characterization. *Phys. Rev. B*, 76(4):045211, 2007.
- [109] Mihai-Cosmin Marinica, F Willaime et N Mousseau. Energy landscape of small clusters of self-interstitial dumbbells in iron. *Phys. Rev. B*, 83(9):094119, 2011.
- [110] Dimitris Maroudas et Robert A Brown. Calculation of thermodynamic and transport properties of intrinsic point defects in silicon. *Phys. Rev. B*, 47(23):15562–15577, 1993.
- [111] Luis A Marqués, Lourdes Pelaz, María Aboy, Lourdes Enríquez et Juan Barbolla. Microscopic description of the irradiation-induced amorphization in silicon. *Physical review letters*, 91(13):135504, 2003.
- [112] Luis A Marqués, Lourdes Pelaz, Jesús Hernández, Juan Barbolla et George H Gilmer. Stability of defects in crystalline silicon and their role in amorphization. *Phys. Rev. B*, 64(4):045214, 2001.
- [113] M.A.L. Marques, N.T. Maitra et F.M.S. Nogueira. *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*. Lecture Notes in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN 9783642235184.
- [114] D R Mason, R E Rudd et A P Sutton. Atomistic modelling of diffusional phase transformations with elastic strain. *J. Phys.-Condens. Mat.*, 16(27):S2679–S2697, 2004.

- [115] Jean-Paul Massoud, Stephane Bugat, Bernard Marini, David Lidbury et Steven Van Dyck. Perfect - prediction of irradiation damage effects on reactor components: A summary. *J. Nucl. Mater.*, 406(1):2–6, 2010.
- [116] Brendan D McKay. Practical graph isomorphism. *Congressus Numerantium*, 30: 45–87, 1981.
- [117] G. B. McKenna. Mechanical rejuvenation in polymer glasses: fact or fallacy ? *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:S737–S763, 2003.
- [118] Gilberto Medeiros-Ribeiro, Alexander M Bratkovski, Theodore I Kamins, Douglas AA Ohlberg et R Stanley Williams. Shape transition of germanium nanocrystals on a silicon (001) surface from pyramids to domes. *Science*, 279(5349): 353–355, 1998.
- [119] NV Medhekar, V Hegadekatte et VB Shenoy. Composition maps in self-assembled alloy quantum dots. *Physical review letters*, 100(10):106104, 2008.
- [120] M I Mendeleev, S Han, D J Srolovitz, G. J Ackland, D Y Sun et M Asta. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron. *Philos. Mag.*, 83(35):3977–3994, 2003.
- [121] J F Mercure, R Karmouch, Y Anahory, S Roorda et Francois Schiettekatte. Dependence of the structural relaxation of amorphous silicon on implantation temperature. *Phys. Rev. B*, 71(13):134205, 2005.
- [122] Nicholas Metropolis, Arianna W Rosenbluth, Marshall N Rosenbluth, Augusta H Teller et Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21:1087, 1953.
- [123] Thomas F Middleton et David J Wales. Comparison of kinetic monte carlo and molecular dynamics simulations of diffusion in a model glass former. *J. Chem. Phys.*, 120(17):8134–8143, 2004.

- [124] Radu A Miron et Kristen A Fichthorn. Accelerated molecular dynamics with the bond-boost method. *The Journal of chemical physics*, 119:6210, 2003.
- [125] Y-W Mo, J Kleiner, MB Webb et MG Lagally. Surface self-diffusion of si on si (001). *Surface science*, 268(1):275–295, 1992.
- [126] Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber et M. G. Lagally. Kinetic pathway in stranski-krastanov growth of ge on si(001). *Physical review letters*, 65:1020, 1990.
- [127] F Montalenti, DB Migas, F Gamba et Leo Miglio. Fast isotropic adatom diffusion on ge (105) dot facets. *Physical Review B*, 70(24):245315, 2004.
- [128] N Mousseau. Simulating diffusion at low temperatures in binary lennard-jones glasses: The activation-relaxation technique. *Defect Diffus. Forum*, 194–199:775–787, 2001.
- [129] N Mousseau et G T Barkema. Activated mechanisms in amorphous silicon: An activation-relaxation-technique study. *Phys. Rev. B*, 61(3):1898–1906, 2000.
- [130] Normand Mousseau, Laurent Karim Béland, Peter Brommer, Jean-François Joly, Fedwa El-Mellouhi, Eduardo Machado-Charry, Mihai-Cosmin Marinica et Pascal Pochet. The activation-relaxation technique: Art nouveau and kinetic art. *Journal of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 2012, 2012.
- [131] Lindsey J Munro et David J Wales. Defect migration in crystalline silicon. *Physical Review B*, 59(6):3969, 1999.
- [132] Kaoru Nakajima, Atsushi Konishi et Kenji Kimura. Direct observation of intermixing at ge/si (001) interfaces by high-resolution rutherford backscattering spectroscopy. *Physical review letters*, 83(9):1802, 1999.
- [133] Kaoru Nakajima, Atsushi Konishi et Kenji Kimura. Intermixing at ge/si (001) interfaces studied by high-resolution rbs. *Nuclear Instruments and Methods in*

Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 161: 452–456, 2000.

- [134] Bhaarathi Natarajan, Mark E Casida, Luigi Genovese et Thierry Deutsch. Wavelets for density-functional theory and post-density-functional-theory calculations. *arXiv preprint arXiv:1110.4853*, 2011.
- [135] K Nordlund, M Ghaly, RS Averback, M Caturla, T Diaz de La Rubia et J Tarus. Defect production in collision cascades in elemental semiconductors and fcc metals. *Physical Review B*, 57(13):7556, 1998.
- [136] M A Novotny. Monte carlo algorithms with absorbing markov chains: Fast local algorithms for slow dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 74(1):1–5, 1995.
- [137] Laura Nurminen, Francesca Tavazza, David P Landau, Antti Kuronen et Kimmo Kaski. Comparative study of si (001) surface structure and interatomic potentials in finite-temperature simulations. *Physical Review B*, 67(3):035405, 2003.
- [138] Laura Nurminen, Francesca Tavazza, David P Landau, Antti Kuronen et Kimmo Kaski. Reconstruction and intermixing in thin ge layers on si (001). *Physical Review B*, 68(8):085326, 2003.
- [139] Koichi Ohno et Satoshi Maeda. A scaled hypersphere search method for the topography of reaction pathways on the potential energy surface. *Chemical physics letters*, 384(4):277–282, 2004.
- [140] RA Olsen, GJ Kroes, G Henkelman, A Arnaldsson et H Jónsson. Comparison of methods for finding saddle points without knowledge of the final states. *The Journal of chemical physics*, 121:9776, 2004.
- [141] J Oviedo, DR Bowler et MJ Gillan. A first principles study of sub-monolayer ge on si (001). *Surface science*, 515(2):483–490, 2002.
- [142] N. I Papanicolaou et H Chamati. Diffusion of a vacancy on fe(100): A molecular-dynamics study. *Comp. Mater. Sci.*, 44(4):1366–1370, 2009.

- [143] L Patthey, EL Bullock, T Abukawa, S Kono et LSO Johansson. Mixed ge-si dimer growth at the ge/si (001)-(2× 1) surface. *Physical review letters*, 75(13): 2538, 1995.
- [144] L Pelaz, LA Marqués, M Aboy, P López et I Santos. Front-end process modeling in silicon. *The European Physical Journal B*, 72(3):323–359, 2009.
- [145] L Pelaz, LA Marques et J Barbolla. Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon. *Journal of Applied Physics*, 96(11):5947–5976, Jan 2004.
- [146] Lourdes Pelaz, Luis A Marqués, Mari Aboy, Juan Barbolla et George H Gilmer. Atomistic modeling of amorphization and recrystallization in silicon. *Applied physics letters*, 82(13):2038–2040, 2003.
- [147] Lourdes Pelaz, Luis A Marqués et Juan Barbolla. Ion-beam-induced amorphization and recrystallization in silicon. *Journal of applied physics*, 96(11):5947–5976, 2004.
- [148] Danny Perez, Blas P Uberuaga, Yunsic Shim, Jacques G Amar et Arthur F Voter. Accelerated molecular dynamics methods: introduction and recent developments. *Annual Reports in computational chemistry*, 5:79–98, 2009.
- [149] Baron Peters, Andreas Heyden, Alexis T Bell et Arup Chakraborty. A growing string method for determining transition states: Comparison to the nudged elastic band and string methods. *The Journal of chemical physics*, 120:7877, 2004.
- [150] J C Phillips et J C Phillips. Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses. *Rep. Prog. Phys.*, 59(9):1133, 1996.
- [151] D. J Plazek, K. L Ngai et R. W Rendell. An application of a unified relaxation model to the aging of polystyrene below its glass temperature. *Polym. Eng. Sci.*, 24(14):1111–1116, Oct 1984.
- [152] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.*, 117(1):1–19, 1995.

- [153] Jean-Christophe Pothier, François Schiettekatte et Laurent J Lewis. Flowing damage in ion-implanted amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 83(23):235206, Jun 2011.
- [154] Brian Puchala, Michael L Falk et Krishna Garikipati. An energy basin finding algorithm for kinetic monte carlo acceleration. *J. Chem. Phys.*, 132(13):134104, 2010.
- [155] Peter Pulay. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules: I. theory. *Molecular Physics*, 17(2):197–204, 1969.
- [156] Péter Pulay. Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration. *Chem. Phys. Lett.*, 73(2):393–398, 1980.
- [157] XR Qin, BRIAN S Swartzentruber et MG Lagally. Diffusional kinetics of sige dimers on si (100) using atom-tracking scanning tunneling microscopy. *Physical review letters*, 85(17):3660, 2000.
- [158] A Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Phys. Rev.*, 136(2A):A405–A411, Oct 1964.
- [159] A Rastelli, H von Känel, G Albini, P Raiteri, DB Migas et Leo Miglio. Morphological and compositional evolution of the ge/si (001) surface during exposure to a si flux. *Physical review letters*, 90(21):216104, 2003.
- [160] M-I Richard, TU Schüllli, G Renaud, E Wintersberger, G Chen, G Bauer et V Holý. In situ x-ray scattering study on the evolution of ge island morphology and relaxation for low growth rate: Advanced transition to superdomes. *Physical Review B*, 80(4):045313, 2009.
- [161] David Rodney et Christopher Schuh. Distribution of thermally activated plastic events in a flowing glass. *Physical review letters*, 102(23):235503, 2009.
- [162] S Roorda, W C Sinke, J M Poate, D C Jacobson, S Dierker, B S Dennis, D J Eaglesham, F Spaepen et P Fuoss. Structural relaxation and defect annihilation in pure amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 44(8):3702–3725, 1991.

- [163] P Roura et J Farjas. Structural relaxation kinetics for first- and second-order processes: Application to pure amorphous silicon. *Acta Mater.*, 57(7):2098–2107, Jan 2009.
- [164] Pere Roura et Jordi Farjas. Comment on relaxation kinetics of nanoscale indents in a polymer glass. *Phys. Rev. Lett.*, 103(11):119801, Sep 2009.
- [165] Pere Roura et Jordi Farjas. Structural relaxation kinetics for first-and second-order processes: Application to pure amorphous silicon. *Acta Materialia*, 57(7): 2098–2107, 2009.
- [166] Leonard Rubin et John Poate. Ion implantation in silicon technology. *Industrial Physicist*, 9(3):12–15, 2003.
- [167] TU Schüllli, J Stangl, Z Zhong, RT Lechner, M Sztucki, TH Metzger et G Bauer. Direct determination of strain and composition profiles in sige islands by anomalous x-ray diffraction at high momentum transfer. *Physical review letters*, 90(6): 066105, 2003.
- [168] A Sepúlveda, E Leon-Gutierrez, M Gonzalez-Silveira, C Rodríguez-Tinoco, M. T Clavaguera-Mora et J Rodríguez-Viejo. Accelerated aging in ultrathin films of a molecular glass former. *Phys. Rev. Lett.*, 107(2):025901, Jul 2011.
- [169] James Sethna, Joel Shore et Ming Huang. Scaling theory for the glass transition. *Phys. Rev. B*, 44(10):4943–4959, Sep 1991.
- [170] Cheng Shang et Zhi-Pan Liu. Constrained broyden minimization combined with the dimer method for locating transition state of complex reactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6(4):1136–1144, 2010.
- [171] Ron Shepard et Michael Minkoff. Some comments on the diis method. *Mol. Phys.*, 105(19-22):2839–2848, 2007.

- [172] Daniel Sheppard, Rye Terrell et Graeme Henkelman. Optimization methods for finding minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 128:134106, 2008.
- [173] D. Sholl et J.A. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley, 2011. ISBN 9781118211045.
- [174] Talid Sinno. A bottom-up multiscale view of point-defect aggregation in silicon. *J. Cryst. Growth*, 303(1):5–11, 2007.
- [175] Talid Sinno, Z Kurt Jiang et Robert A Brown. Atomistic simulation of point defects in silicon at high temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 68(21):3028–3030, 1996.
- [176] Yinglei Song, Rachid Malek et Normand Mousseau. Optimal activation and diffusion paths of perfect events in amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 62(23):15680–15685, 2000.
- [177] Mads R Sørensen et Arthur F Voter. Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events. *The Journal of Chemical Physics*, 112:9599, 2000.
- [178] JR Srour et JW Palko. Displacement damage effects in irradiated semiconductor devices. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 60(3), 2013.
- [179] J Stadler, R Mikulla et Hans-Rainer Trebin. Imd: A software package for molecular dynamics studies on parallel computers. *Int. J. Mod. Phys. C*, 8(5):1131–1140, 1997.
- [180] Frank H Stillinger et Thomas A Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31(8):5262–5271, 1985.
- [181] DM Stock, B Weber et K Gärtner. Role of the bond defect for structural transformations between crystalline and amorphous silicon: A molecular-dynamics study. *Physical Review B*, 61(12):8150, 2000.
- [182] Joseph A Stroscio et D T Pierce. Scaling of diffusion-mediated island growth in iron-on-iron homoepitaxy. *Phys. Rev. B*, 49(12):8522–8525, 1994.

- [183] Meijie Tang, L Colombo, Jing Zhu et T Diaz de la Rubia. Intrinsic point defects in crystalline silicon: Tight-binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes. *Phys. Rev. B*, 55(21): 14279–14289, 1997.
- [184] D. A Terentyev, L Malerba et M Hou. Dimensionality of interstitial cluster motion in bcc-fe. *Phys. Rev. B*, 75(10):104108, 2007.
- [185] P. Tiwary et A. van de Walle. Realistic time-scale fully atomistic simulations of surface nucleation of dislocations in pristine nanopillars. *ArXiv e-prints*, février 2012.
- [186] Pratyush Tiwary et Axel van de Walle. Hybrid deterministic and stochastic approach for efficient atomistic simulations at long time scales. *Phys. Rev. B*, 84: 100301, Sep 2011.
- [187] Oleg Trushin, Altaf Karim, Abdelkader Kara et Talat S Rahman. Self-learning kinetic monte carlo method: Application to cu(111). *Phys. Rev. B*, 72(11):115401, 2005.
- [188] Blas P Uberuaga, Michael Leskovar, Arthur P Smith, Hannes Jónsson et Marjorie Olmstead. Diffusion of ge below the si (100) surface: theory and experiment. *Physical review letters*, 84(11):2441, 2000.
- [189] A Vailionis, B Cho, G Glass, P Desjardins, David G Cahill et JE Greene. Pathway for the strain-driven two-dimensional to three-dimensional transition during growth of ge on si (001). *Physical review letters*, 85(17):3672, 2000.
- [190] Francis Valiquette et Normand Mousseau. Energy landscape of relaxed amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, 68(12):125209, 2003.
- [191] Kalman Varga, Ligen G Wang, Socrates T Pantelides et Zhenyu Zhang. Critical layer thickness in stranski–krastanow growth of ge on si (001). *Surface science*, 562(1):L225–L230, 2004.

- [192] Loup Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159(1):98, Jul 1967.
- [193] E Vincent, J Bouchaud, D Dean et J Hammann. Aging in spin glasses as a random walk: Effect of a magnetic field. *Phys. Rev. B*, 52(2):1050–1060, Jul 1995.
- [194] R L C Vink, G T Barkema, W F van der Weg et Normand Mousseau. Fitting the stillinger-weber potential to amorphous silicon. *J. Non-Cryst. Solids*, 282(2-3): 248–255, 2001.
- [195] Arthur Voter. Parallel replica method for dynamics of infrequent events. *Phys. Rev. B*, 57(22):R13985–R13988, Jun 1998.
- [196] Arthur F. Voter. Hyperdynamics: Accelerated molecular dynamics of infrequent events. *Phys. Rev. Lett.*, 78:3908–3911, May 1997.
- [197] Arthur F Voter. A method for accelerating the molecular dynamics simulation of infrequent events. *The Journal of chemical physics*, 106:4665, 1997.
- [198] Arthur F. Voter. Introduction to the kinetic Monte Carlo method. Dans KE Sickafus, EA Kotomin et BP Uberuaga, éditeurs, *Radiation Effects in Solids*, volume 235 de *NATO Science Series, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*, pages 1–23, Dordrecht, Netherlands, 2007. Springer. ISBN 978–1–4020–5293–4.
- [199] Arthur F Voter, Francesco Montalenti et Timothy C Germann. Extending the time scale in atomistic simulation of materials. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 32:321–346, 2002.
- [200] Richard J Wagner et Erdogan Gulari. Simulation of ge/si intermixing during heteroepitaxy. *Physical Review B*, 69(19):195312, 2004.
- [201] Jing Wang, TA Arias et JD Joannopoulos. Dimer vacancies and dimer-vacancy complexes on the si (100) surface. *Physical Review B*, 47(16):10497, 1993.

- [202] Arieh Warshel et Michael Levitt. Theoretical studies of enzymic reactions: dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme. *Journal of molecular biology*, 103(2):227–249, 1976.
- [203] Guanghong Wei, Normand Mousseau et Philippe Derreumaux. Exploring the energy landscape of proteins: A characterization of the activation-relaxation technique. *The Journal of chemical physics*, 117:11379, 2002.
- [204] E Weinan, Weiqing Ren et Eric Vanden-Eijnden. String method for the study of rare events. *Physical Review B*, 66(5):052301, 2002.
- [205] F Wooten, K Winer et D Weaire. Computer generation of structural models of amorphous si and ge. *Phys. Rev. Lett.*, 54(13):1392–1395, 1985.
- [206] Handan Yildirim, Abdelkader Kara et Talat S Rahman. Origin of quasi-constant pre-exponential factors for adatom diffusion on cu and ag surfaces. *Phys. Rev. B*, 76(16):165421, 2007.
- [207] HJW Zandvliet. Ordering of vacancies on si (001). *Surface science*, 377:1–6, 1997.
- [208] T Zhou, G Renaud, C Revenant, J Issartel, TU Schüllli, R Felici et A Malachias. Atomic structure and composition of the $2 \times n$ reconstruction of the ge wetting layer on si (001) investigated by surface x-ray diffraction. *Physical Review B*, 83(19):195426, 2011.
- [209] J.F. Ziegler, J.P. Biersack et U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Matter*. Pergamon, New York, first édition, 1985.
- [210] F Zipoli, S Cereda, M Ceriotti, M Bernasconi, Leo Miglio et F Montalenti. First principles study of ge/si exchange mechanisms at the si (001) surface. *Applied physics letters*, 92(19):191908–191908, 2008.